

Oxidation von Glucose und ethoxylierten Alkoholen an geträgerten Edelmetallkatalysatoren

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Nadine Decker
aus Magdeburg

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop
 2. Referent: Professor Dr. Adrian Schumpe
 3. Referent: Professor Dr. Karl-Heinz Gericke
- eingereicht am: 29.05.2013
mündliche Prüfung (Disputation) am: 20.12.2013

Druckjahr 2014

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Braunschweig, vertreten durch den Mentor, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Prüße U., Baatz C., Thielecke N., Vorlop K.-D. Selektive Oxidation von Kohlenhydraten mit Goldkatalysatoren. Chem.-Ing.-Tech 78: 1179-1180 (2006)

Baatz C., Thielecke N., Prüße U. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. Appl. Catal. B: Environ. 70: 653-660 (2007)

Thielecke N., Aytemir M., Prüße U. Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation. Catal. Today 121: 115-120 (2007)

Thielecke N., Vorlop K.-D., Prüße U. Long term stability of a Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation. Catal. Today 122: 266-269 (2007)

Thielecke N., Prüße U. Selektive Oxidation von Kohlenhydraten mit Goldkatalysatoren im kontinuierlichen Rührkessel. Chem. Ing. Tech. 79: 1456-1457 (2007)

Prüße U., Mirescu A., Baatz C., Thielecke N. Neues Verfahren zur Produktion von Zuckersäuren durch Oxidation an Goldkatalysatoren, in: Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe, Band 30, (Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe) Verlag Th. Mann, Gelsenkirchen, 313-314 (2007)

Baatz C., Decker N., Prüße U. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method. J. Catal. 258: 165-169 (2008)

Heidkamp K., Decker N., Martens K., Prüße U., Vorlop K.-D., Franke O., Stankowiak A. Oxidation of a tensidic alcohol to its corresponding carboxylic acid via Au-catalysts. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112: 51-57 (2010)

Prüße U., Heidkamp K., Decker N., Herrmann M., Vorlop K.-D. Veredelung nachwachsender Rohstoffe durch Selektivoxidation mit Goldkatalysatoren. Chem.-Ing.-Tech. 82: 1231-1237 (2010)

Prüße U., Aytemir M., Baatz C., Decker N., Mirescu A., Herrmann M., Vorlop K.-D., Haji Begli A. Gold-katalysierte Kohlenhydratoxidation: Vom Labor in die Technik, Chem.-Ing.-Tech. 82: 1441 (2010)

Saliger R., Decker N., Prüße U. D-glucose oxidation with H_2O_2 on an $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Appl. Catal. B: Environ. 102: 584-589 (2011)

Prüße U., Herrmann M., Baatz C., Decker N. Gold-catalyzed selective oxidation of glucose in concentrated solutions at elevated oxygen partial pressures. Appl. Catal. A: Gen. 406: 89-93 (2011)

Tagungsbeiträge

Baatz C., Thielecke N., Prüße U.; Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, (Poster), 4th International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg (2005)

Prüße U., Baatz C., Thielecke N., Mirescu A.; Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts, (Vortrag), 7th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Bingen (2005)

Baatz C., Thielecke N., Prüße U.; Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, (Poster), 7th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Bingen (2005)

Baatz C., Thielecke N., Prüße U., Vorlop K.-D.; Herstellung von Goldkatalysatoren zur Glucoseoxidation, (Vortrag), XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2006)

Thielecke N., Aytemir M., Prüße U.; Kontinuierliches Rührkesselreaktorsystem zur katalytischen Oxidation von Glucose, (Poster), XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2006)

Thielecke N., Prüße U.; Herstellung von Goldkatalysatoren auf kugelförmigen Formkörpern aus Aluminiumoxid zur Glucoseoxidation, (Poster), XXXIX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2006)

Thielecke N., Prüße U., Vorlop K.-D.; Long term stability of $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in continuous glucose oxidation, (Vortrag), Gold 2006, Limerick, Irland (2006)

Mirescu A., Baatz C., Thielecke N., Prüße U.; A new versatile method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts, (Poster), Gold 2006, Limerick, Irland (2006)

Baatz C., Mirescu A., Thielecke N., Prüße U.; Oxidation of carbohydrates using gold catalysts, (Poster), 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden (2006)

Thielecke N., Prüße U.; Continuous-flow selective oxidation of glucose to gluconic acid with gold catalysts, (Poster), 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, Dresden (2006)

Prüße U., Baatz C., Thielecke N., Vorlop K.-D.; Selektive Oxidation von Kohlenhydraten mit Goldkatalysatoren, (Vortrag), GVC/Dechema Jahrestagungen 2006, Wiesbaden (2006)

Thielecke N., Prüße U.; Langzeitstabilität von aluminiumoxidgeträgerten Goldkatalysatoren in der kontinuierlichen Glucoseoxidation, (Poster), XXXX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2007)

Thielecke N., Herrmann M., Prüße U.; Selektive goldkatalysierte Oxidation von D-Glucose zu D Gluconsäure: Der Einfluss von Sauerstoff, (Poster), XXXX. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2007)

Prüße U., Mirescu A., Baatz C., Thielecke N., Vorlop K.-D.; Neues Verfahren zur Produktion von Zuckersäuren durch Oxidation an Goldkatalysatoren, (Poster), 10. Symposium Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, Oldenburg (2007)

Prüße U., Mirescu A., Thielecke N., Baatz C., Vorlop K.-D.; A new versatile method for the production of sugar acids via selective oxidation on gold catalysts, (Poster), EuropaCat VIII, Turku, Finnland (2007)

Thielecke N., Aytemir M., Vorlop K.-D., Prüße U.; Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Long term stability of Au/ Al₂O₃ in continuous-flow glucose oxidation, (Poster), EuropaCat VIII, Turku, Finnland (2007)

Vorlop K.-D., Jarzombek P., Baatz C., Thielecke N., Prüße U.; Immobilised synzyme-like gold nanoparticles for the oxidation of sugars to sugar acids, (Vortrag), XV International Workshop on Bioencapsulation, Wien, Österreich (2007)

Thielecke N., Prüße U.; Selektive Oxidation von Kohlenhydraten mit Goldkatalysatoren: Kontinuierliches Reaktorsystem für die Glucoseoxidation, (Poster), ProcessNet-Jahrestagung 2007, Aachen (2007)

Thielecke N., Baatz C., Prüße U.; Neue Hochleistungsgoldkatalysatoren für die Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten, (Poster), XXXXI. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (2008)

Prüße U., Heidkamp K., Decker N., Martens K., Vorlop K.-D., Franke O., Stankowiak A.; Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts, (Vortrag), 2nd Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Emden (2009)

Prüße U., Decker N., Baatz C., Mirescu A., Aytemir M., Herrmann M., Vorlop K.-D., Haji Begli A.; Oxidation of carbohydrates – From lab to industry, (Vortrag), Gold 2009, Heidelberg (2009)

Heidkamp K., Decker N., Martens K., Prüße U., Vorlop K.-D., Franke O., Stankowiak A.; Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts, (Vortrag), Gold 2009, Heidelberg (2009)

Saliger R., Decker N., Prüße U.; Selective D-glucose oxidation with H_2O_2 on Au/ Al_2O_3 -catalyst, (Poster), Gold 2009, Heidelberg (2009)

Prüße U., Decker N., Baatz C., Mirescu A., Aytemir M., Herrmann M., Vorlop K.-D., Haji Begli A.; Oxidation of carbohydrates – From lab to industry, (Poster), EuropaCat IX, Salamanca, Spanien (2009)

Saliger R., Decker N., Prüße U.; Selective D-glucose oxidation with H_2O_2 on Au/ Al_2O_3 catalyst, (Poster), CAFC 9, Zaragoza, Spanien (2010)

Heidkamp K., Decker N., Martens K., Prüße U., Vorlop K.-D., Franke O., Stankowiak A.; Oxidation of tensidic alcohols to their corresponding carboxylic acids via Au- and AuPt-catalysts, (Vortrag), CAFC 9, Zaragoza, Spanien (2010)

Prüße U., Aytemir M., Baatz C., Decker N., Mirescu A., Herrmann M., Vorlop K.-D., Haji Begli A.; Gold-katalysierte Kohlenhydratoxidation: Vom Labor in die Technik, (Vortrag), ProcessNet-Jahrestagung 2010, Aachen (2010)

Prüße U., Decker N., Mirescu A., Aytemir M., Herrmann M., Vorlop K.-D., Kröner C., Haji Begli A.; Herstellung von Zuckersäuren mit Goldkatalysatoren: Vom Labor in die Technik, (Poster), Projekttag Stoffliche Biomassenutzung, Berlin (2010)

Patente

WO002008019807A1; [DE] Verfahren zur Herstellung von Alcyglycinaten mittels Direktoxidation; CLARIANT INT LTD, CH; Klug, Peter DE; Stankowiak, Achim DE; Franke, Oliver, DE; Scherl, Franz-Xaver, DE; Prüße, Ulf, DE; Thielecke, Nadine, DE; Vorlop, Klaus-Dieter, DE (13.08.2007)

WO002009087086A1; [DE] Verfahren zur Herstellung von Alcyglycinaten mittels Direktoxidation; CLARIANT INT LTD, CH; Klug, Peter DE; Stankowiak, Achim DE; Franke, Oliver, DE; Scherl, Franz-Xaver, DE; Prüße, Ulf, DE; Decker, Nadine, DE; Vorlop, Klaus-Dieter, DE (07.01.2009)

WO002008125241A1; [DE] Verfahren zur Herstellung von Alkylpolyglykylcarbonsäuren und Polyglycoldisäuren mittels Direktoxidation; CLARIANT INT LTD, CH; Stankowiak, Achim DE; Franke, Oliver, DE; Prüße, Ulf, DE; Decker, Nadine, DE; Vorlop, Klaus-Dieter (07.04.2008)

WO002010015314A3; [DE] Verfahren zur Herstellung von Arylpolyglykylcarbonsäuren und Polyglycoldisäuren mittels Direktoxidation CLARIANT FINANCE BVI LTD; Franke, Oliver, DE ; Stankowiak, Achim DE; Kupfer, Rainer, DE; Prüße, Ulf, DE; Decker, Nadine, DE; Vorlop, Klaus-Dieter, DE (15.07.2009)

WO002007017157A8; [DE] Trägerter Goldkatalysator; SUEDZUCKER AG, DE; Haji Begli, Alireza, DE; Baatz, Christine, DE; Thielecke, Nadine, DE; Prüße, Ulf, DE; Vorlop, Klaus-Dieter, DE (14.06.2007)

WO002008095629A8; [DE] Kohlenstoffträgerter Goldkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung zur Oxidation von organischen Verbindungen; SUEDZUCKER AG, DE; Haji Begli, Alireza, DE; Baatz, Christine, DE; Thielecke, Nadine, DE ; Prüße, Ulf, DE; Vorlop, Klaus-Dieter, DE (30.01.2008)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Zielsetzung	9
3	Theoretische Grundlagen	10
3.1	Heterogene Katalyse	10
3.2	Edelmetallträgerkatalysatoren.....	11
3.2.1	Aktivität und Selektivität	11
3.2.2	Metall-Träger-Wechselwirkungen.....	13
3.2.3	Gold in der heterogenen Katalyse.....	14
3.2.4	Bimetallkatalysatoren.....	15
3.3	Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen.....	16
3.3.1	Mikrokinetik.....	17
3.3.2	Makrokinetik.....	20
3.4	Verweilzeitverhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors.....	22
3.5	Oxidation von Aldosen und Alkoholen an Edelmetallkatalysatoren.....	23
3.5.1	Mechanismus der katalytischen Alkohol- und Aldehydoxidation	23
3.5.2	Oxidation von Glucose.....	25
3.5.3	Oxidation von ethoxylierten Alkoholen	26
3.5.4	Katalysatordeaktivierung bei der Glucose- und Alkoholorxidation.....	27
4	Material und Methoden	30
4.1	Verwendete Katalysatoren	30
4.1.1	Trägermaterialien und Metallprecursoren	30
4.1.2	Goldkatalysatoren nach der DP Urea-Methode	31
4.1.3	Goldkatalysatoren nach der DP NaOH-Methode	31
4.1.4	Goldkatalysatoren nach der Incipient-Wetness-Methode.....	32
4.1.5	Bimetallkatalysatoren.....	32
4.1.6	Goldkolloide	33
4.2	Edukte.....	33
4.3	Oxidationsreaktoren und Standardreaktionsbedingungen	34
4.3.1	Rührkessel aus Glas.....	34
4.3.2	Kontinuierliches Rührkesselsystem mit Ultraschallseparator	35
4.3.3	Edelstahldrucktopf bis 10 bar Sauerstoffpartialdruck	38
4.3.4	Edelstahlautoklav bis 35 bar Sauerstoffpartialdruck	40
4.4	Analytik	40
4.4.1	HPLC-Analytik der Glucoseoxidation.....	40
4.4.2	HPLC-Analytik der Polyethylenglycol-Oxidation	42
4.4.3	Auswertung der Konzentrations-Zeit-Diagramme	43
4.4.4	TPR.....	45
4.4.5	ICP.....	45
4.4.6	Untersuchung des Metallleachings	46
4.4.7	Weitere Messmethoden	46
5	Oxidation von Glucose an Goldkatalysatoren	47

5.1	Oxidation von Glucose an Gold-Screeningkatalysatoren.....	47
5.2	Glucoseoxidation im Edeldruckreaktor	52
5.2.1	Vermeidung von Stofftransporteinflüssen.....	52
5.2.2	Einfluss der Glucoseanfangskonzentration und des Sauerstoffpartialdrucks.....	53
5.2.3	Einfluss der Temperatur auf die Glucoseoxidation	57
5.2.4	Langzeitstabilität des Goldkatalysators	58
5.3	Kontinuierliche Glucoseoxidation an Pulverkatalysatoren.....	62
5.3.1	Kontinuierliche Glucoseoxidation an einem DP Urea Pulverkatalysator	63
5.3.2	Kontinuierliche Glucoseoxidation an einem IW Pulverkatalysator	67
6	Oxidation von Polyethylenglycolen (PEGs).....	76
6.1	Oxidation von PEGs mit einer Alkoholfunktion an Goldkatalysatoren	76
6.1.1	Oxidation von PEG M 1000 an Gold-Screeningkatalysatoren	76
6.1.2	Aluminiumoxidträgerter Goldkatalysator (Au KR 90 DP Urea)	78
6.1.3	Titanoxidträgerter Goldkatalysator (Au P 25 DP Urea).....	79
6.1.4	Langzeitstabilitätsuntersuchung.....	82
6.2	Oxidation von PEGs mit zwei Alkoholfunktionen an Goldkatalysatoren	85
6.2.1	Variation der Reaktionsparameter.....	85
6.2.2	Langzeitstabilitätsuntersuchung.....	88
6.3	Oxidation von PEGs mit zwei Alkoholfunktionen an Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren.....	90
6.3.1	Screening nach einer geeigneten Präparationsmethode für Gold-Bimetallkatalysatoren	90
6.3.2	Technisch relevante Parameter	93
6.3.3	Langzeitstabilitätsuntersuchung.....	97
7	Oxidation von Fettalkoholethoxylaten (Genapole)	104
7.1	Oxidation von Genapol LA 050 an Goldkatalysatoren.....	104
7.1.1	Oxidation von Genapol LA 050 an Gold-Screeningkatalysatoren	104
7.1.2	Variation der Reaktionsparameter.....	106
7.1.3	Langzeitstabilitätsuntersuchung der Oxidation von Genapol LA 050	109
7.2	Oxidation von Genapol LA 070 an Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren.....	111
7.2.1	Variation des Gold-Platin-Verhältnisses	112
7.2.2	Langzeitstabilitätsuntersuchung.....	113
7.2.3	Oxidation von Genapol LA 070 unter erhöhtem Druck im Stahlautoklaven.....	115
7.3	Goldleaching bei der Verwendung von Genapolen.....	117
7.3.1	Goldleaching in Genapol- und Genapolsäure-Lösungen (LA 050).....	117
7.3.2	Oxidation von Genapol LA 070 an Goldkolloiden.....	118
8	Zusammenfassung	121
9	Literatur.....	124
10	Anhang	132
	Abkürzungsverzeichnis	132
	Danksagung.....	134
	Lebenslauf	135

1 Einleitung

Katalysatoren werden seit über hundert Jahren in der chemischen Industrie eingesetzt. Viele großtechnische Prozesse sind heutzutage nur mit ihrer Hilfe durchführbar. Ins Blickfeld der Öffentlichkeit gelangte die Katalyse ab den 70er Jahren durch das gesteigerte Interesse von Politik und Öffentlichkeit am Umweltschutz und der Ressourcenschonung. Katalysatoren können Prozessführungskosten senken, indem eine höhere Selektivität und leichtere Aufarbeitung der Produkte erreicht werden. Außerdem können durch die Entwicklung eines geeigneten Katalysators oft umweltbedenkliche Reaktanden ersetzt werden. Ein guter Katalysator zeichnet sich durch eine hohe Aktivität und Selektivität sowie durch lange Standzeiten und niedrige Herstellungskosten aus.

In der technischen Katalyse spielen die heterogenen Katalysatoren die bedeutendste Rolle. Ihr enormer Vorteil liegt in der guten Abtrennbarkeit von den Reaktanden. Bei der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren führen die hohen Anschaffungskosten der Edelmetalle dazu, dass sie häufig geträgert eingesetzt werden. Durch das Aufbringen auf das Trägermaterial wird bei geringem Volumen des Edelmetalls viel Oberfläche erzeugt.

Beruhten die Anfänge der heterogenen Katalysatorentwicklung meist ausschließlich auf empirischen Methoden, so sind heutzutage moderne spektroskopische und mikroskopische Messmethoden verfügbar, um die Abläufe an der Oberfläche heterogener Katalysatoren aufzuklären. Die Vorhersage über neue Reaktionen bleibt jedoch trotz der neuen Messmethoden weitestgehend empirisch [1].

Wie bereits erwähnt, ist die Reduzierung von umweltgefährdenden Substanzen in industriellen Prozessen ein bedeutender Forschungspunkt. Besonders Flüssigphasenoxidationen beruhen häufig auch heute noch auf Verfahren, bei denen Oxidationsmittel wie Chrom(VI)-Verbindungen oder Kaliumpermanganat zum Einsatz kommen, die ökologisch sehr bedenklich sind. Daher ist das Interesse entsprechend groß, die selektive Oxidation von Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren auf katalytischem Weg mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid durchzuführen.

Bereits bei niedrigen Temperaturen zeigen Goldkatalysatoren eine hohe Selektivität und Aktivität in der Oxidation von komplexen Alkoholen [2-6] und Aldosen [7-11] zu den korrespondierenden Carbonsäuren. Als Oxidationsmittel dient dabei ausschließlich Sauerstoff. Die Entwicklung auf diesem Gebiet stellt daher eine sehr interessante Forschungsrichtung dar.

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Untersuchungen zur gold- und gold-bimetallkatalysierten Oxidation von Glucose und ethoxylierten Alkoholen mit Sauerstoff zu den korrespondierenden Carbonsäuren durchgeführt werden. Die Arbeit unterteilt sich aufgrund der Edukte in drei Bereiche:

- Oxidation von Glucose an Goldkatalysatoren
- Oxidation von Polyethylenglycolen (PEGs) an Gold- und Gold-Bimetallkatalysatoren
- Oxidation von Fettalkoholethoxylaten (Genapole®) an Gold- und Gold-Bimetallkatalysatoren

Die Aldehydfunktion der Glucose an der C-1-Position kann mit Hilfe von Goldkatalysatoren selektiv zu Gluconsäure oxidiert werden. Schwerpunkt der Arbeit ist die Untersuchung der Reaktion unter hohen Sauerstoffpartialdrücken, hohen Sauerstoffkonzentrationen und der Langzeitstabilität verschiedener Goldkatalysatoren.

Polyethylenglycole sind gut wasserlösliche Moleküle, die aus Ethoxygruppen bestehen und über eine (PEG M 1000) bzw. zwei (PEG S 2000) primäre Alkoholfunktionen am Kettenende verfügen. Die hier verwendeten Polyethylenglycole werden von der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH zur Verfügung gestellt. Die Alkoholfunktionen der PEGs sollen selektiv zu Carbonsäuren oxidiert werden, ohne dass ein Kettenabbau stattfindet. Dazu wird nach einem geeigneten Gold- bzw. Gold-Bimetallkatalysator gesucht. Anschließend werden die Reaktionsbedingungen variiert und mit ausgewählten Katalysatoren des Screenings erste Langzeituntersuchungen durchgeführt.

Die gleichen Untersuchungen wie bei den Polyethylenglycolen sollen auch für die Fettalkoholethoxylate durchgeführt werden. Die hier verwendeten Fettalkoholethoxylate, deren eingetragener Handelsname Genapol® ist, werden von der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH zur Verfügung gestellt. Die Bezeichnung wird im Folgenden zur Genapol vereinfacht. Die Genapole bestehen wie die Polyethylenglycole ebenfalls aus einer Ethoxykette, besitzen aber zusätzlich einen hydrophoben Alkylrest. Sie weisen eine primäre Alkoholfunktion am Ethoxykettenende auf. Die verschiedenen Genapole unterscheiden sich je nach Länge des Alkylrests in ihrer Wasserlöslichkeit.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Heterogene Katalyse

Bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts waren eine Reihe chemischer Reaktionen bekannt, die erst durch Zugabe geringer Mengen eines bestimmten Stoffes stattfinden, ohne dass dieser Stoff selbst verbraucht wird. 1836 wurde durch den schwedischen Forscher J. J. Berzelius für solche Reaktionen der Begriff Katalyse (griech. Zerfall) verwendet. Er beschrieb damit das Wegfallen von Barrieren chemischer Reaktionen. Als katalytische Kraft bezeichnete er die Fähigkeit von Substanzen, bei anderen Stoffen Affinitäten zu wecken, die bei dieser Temperatur sonst nicht vorlägen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. In den folgenden Jahren wurden diese Reaktionen wissenschaftlich theoretisch und experimentell untersucht, besonders die Reaktionsgeschwindigkeit. Anhand dieser Daten definierte F. W. Ostwald einen Katalysator als „Stoff, der die Geschwindigkeit, mit der ein chemisches System den Gleichgewichtszustand erreicht, erhöht, ohne selbst verbraucht zu werden“ [12].

Dieses Konzept gilt bis heute, auch wenn heutzutage bekannt ist, dass die Geschwindigkeit auf verschiedenen Wegen erhöht werden kann. Durch die Bildung von Zwischenverbindungen mit dem Katalysator wird der Reaktionsweg unter Absenkung der Aktivierungsenergie geändert. Außerdem kann die Adsorption der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche zu einer günstigen räumlichen Anordnung führen und so die Reaktion auf sterischem Wege beschleunigen [13].

Heutzutage wird Katalyse häufig als Mittel zur Herstellung chemischer Verbindungen verwendet. Bei einem genauen Blick auf die Haupt- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie stellt man fest, dass mehr als 90% der Produkte durch mindestens einen katalytischen Zwischenschritt hergestellt werden [14]. Dabei wird zwischen homogener Katalyse, Biokatalyse und heterogener Katalyse unterschieden.

Homogene Katalysatoren sind definierte chemische Substanzen oder Komplexe, die mit den Reaktanden homogen molekular verteilt im Reaktionsmedium vorliegen (Einphasen-Systeme). Die heterogene Katalyse ist ein Mehrphasen-System, bei dem der Katalysator und die Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen. Dabei sind heterogene Katalysatoren in der Regel Feststoffe und die Reaktanden liegen in einer flüssigen und/ oder gasförmigen Phase vor. Biokatalysatoren sind Enzyme, die sowohl in freier Form als auch immobilisiert verwendet werden können. Daneben werden auch ganze Zellen als Biokatalysatoren eingesetzt. Prinzipiell kann auch bei Biokatalysatoren zwischen homogenen und heterogenen Biokatalysatoren unterschieden werden. Auf ihre detaillierte Beschreibung wird im Folgenden verzichtet, da sich diese Arbeit ausschließlich mit chemischen Katalysatoren beschäftigt.

In industriellen Synthesen werden vorwiegend heterogen katalysierte Prozesse eingesetzt. Der Hauptgrund dafür ist die bessere Abtrennbarkeit des Katalysators. Jedoch besitzt die homogene Katalyse einige Vorteile gegenüber der heterogenen Katalyse, die bei einigen Reaktionen den Vorteil der Abtrennbarkeit überwiegen. Vor- und Nachteile sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Vergleich von homogenen und heterogenen Katalysatoren nach [15]

	Homogene Katalyse	Heterogene Katalyse
aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Katalysatorkonzentration	niedrig	hoch
Diffusionsprobleme	quasi keine	vorhanden
Reaktionsbedingungen	Mild (50-200 °C)	oft drastisch (> 250 °C, Druck)
Struktur/ Stöchiometrie	definiert	undefiniert
Katalysatorabtrennung	schwierig	einfach
Recycling	möglich	einfach
Katalysatorverlust	hoch	gering

Die technischen Vorteile heterogen katalysierter Prozesse (einfache Katalysatorabtrennung und Recycling) überwiegen in den meisten Fällen die Nachteile (Stofftransport, kaum aufgeklärte Mechanismen). Nach Schlögl [16] ist die heterogene Katalyse auch heute noch, trotz hochmoderner Untersuchungsmethoden, mehr Kunst als Wissenschaft. Die häufig unklaren Reaktionsmechanismen erschweren zielgerichtete Katalysatorentwicklungen, da fast ausschließlich empirische Verfahren zur Anwendung kommen.

Viele heterogene Verfahren können auch sehr gut kontinuierlich durchgeführt werden. Die meist langen Standzeiten und das Recycling heterogener Katalysatoren schonen Ressourcen und Umwelt. Wichtige großtechnisch heterogen katalysierte Verfahren sind die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren, die Schwefelsäureproduktion nach dem Doppelkontaktverfahren, die Ammoniakoxidation nach dem Ostwald-Verfahren und viele Prozesse in der petrochemischen Industrie, wie z. B. Cracken, Reformieren und Isomerisation.

3.2 Edelmetallträgerkatalysatoren

In der heterogenen Katalyse werden meist Trägerkatalysatoren eingesetzt. Sie bestehen aus einem porösen Träger, auf dem die aktive Phase (Metalle) dispergiert ist. Als Dispersion wird das Verhältnis zwischen Oberflächenatome und Gesamtzahl der Atome bezeichnet. Durch das Trägern können die verwendete Menge an Edelmetall verringert und Kosten eingespart werden. Außerdem können durch Metall-Träger-Wechselwirkungen und Größe der Edelmetallpartikel die katalytischen Eigenschaften beeinflusst werden.

3.2.1 Aktivität und Selektivität

Die aktiven Zentren eines heterogenen Katalysators haben Einfluss sowohl auf die Aktivität als auch auf die Selektivität. Aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche sind vermutlich auf freie Valenzen oder Elektroneneffekte zurückzuführen, durch welche die Bindung innerhalb adsorbierter Moleküle so stark gelockert wird, dass leicht eine Folgereaktion ablaufen kann. Bei der Adsorption muss zwischen der physikalischen (Physisorption) und der für die heterogene Katalyse sehr viel wichtigeren „aktivierten“ Adsorption, der so genannten Chemisorption unterschieden werden.

Besonders bei Metallen und Metalllegierungen wurde nach Zusammenhängen zwischen kollektiven Eigenschaften und dem katalytischen Verhalten gesucht. Dabei wurde bei der Beschreibung des metallischen Zustandes entweder vom einfachen Bändermodell oder der Paulingschen Valenz-Struktur-Theorie ausgegangen. Hauptgruppenmetalle mit einer s/p-Bandvalenzhülle sind typische Elektronendonatoren und daher meist nicht als Katalysatoren geeignet.

Demgegenüber sind Übergangsmetalle mit ihrer d-Valenzhülle häufig gute Elektronenakzeptoren und damit oft hervorragende Katalysatoren. Dabei fällt auf, dass viele dieser Metalle sowohl Hydrier- auch als Oxidationsreaktionen katalysieren.

Im Bändermodell kennzeichnet die Lage des Fermi-niveaus die Anzahldichte der Elektronen. Es gibt die höchste Energie an, die ein Elektron bei 0 K aufweist. Betrachtet man die elektronische Struktur der d-Metalle nach diesem Modell für $T > 0\text{ K}$, so gibt es im Leitungsband frei bewegliche Elektronen und im Valenzband frei bewegliche Defektelektro-nen (Abbildung 1). Dadurch ist eine spezielle Anzahl von freien Niveaus oder d-Löchern für die Bindungen mit den Adsorbaten verfügbar. Das Ausmaß der Auffüllung des d-Bandes mit Elektronen hat erheblichen Einfluss auf das Chemisorptionsvermögen der Metalle. Je niedriger das Fermi-niveau ist, desto stärker ist die Adsorption von Elektronenakzeptoren.

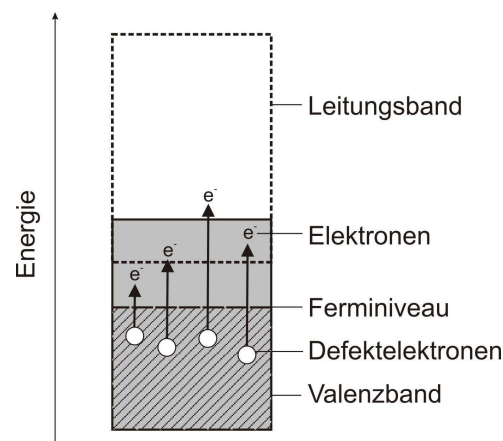


Abbildung 1: Bändermodell eines Metalls

Während katalytischer Reaktionen führt die Chemisorption zwischen aktiver Oberfläche und Reaktand zur Aktivierung des Reaktanden. Ist die Chemisorption jedoch zu stark, ist die Bindung zwischen aktiver Oberfläche und Reaktand bevorzugt und die Reaktion wird zurückgedrängt. Ist die Chemisorption zu schwach, ist der Reaktand für die Reaktion nicht genügend aktiviert.

Die Legierungsbildung eines katalytisch aktiven Metalls mit einem anderen aktiven oder auch inaktiven Metall kann durch Auffüllen des Valenzbandes, und damit verbundener Änderung des Fermi-niveaus, das Chemisorptionsverhalten der Reaktanden ändern. So kann die Aktivität erhöht oder erniedrigt werden.

Neben den energetischen und elektronischen Effekten spielen auch sterische (geometrische) Effekte eine bedeutende Rolle bei der Chemisorption. Sterische Effekte sind dadurch gekennzeichnet, dass ein Molekül so am Katalysator adsorbiert ist, dass eine entsprechende Reaktion durch die räumliche Anordnung bevorzugt abläuft. Bereits 1929

fürte Baladin die Multipllett-Theorie ein, die rein auf strukturellen und sterischen Ansätzen beruht. Dabei ist davon auszugehen, dass das adsorbierte Molekül groß ist und nicht nur an einem aktiven Zentrum (Einpunktadsorption), sondern über mehrere Zentren angeknüpft ist. Daher sind die sterischen Verhältnisse der Katalysatoroberfläche von besonderer Bedeutung. Dies ist vergleichbar mit dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ der enzymatischen Katalyse. Häufig tritt eine Überlappung elektronischer und sterischer Effekte auf, die zu einem erweiterten Konzept führen.

3.2.2 Metall-Träger-Wechselwirkungen

Unter dem Begriff Metall-Träger-Wechselwirkung wird eine Vielzahl von Phänomenen zusammengefasst. Dazu gehören Adhäsionskräfte, Ladungstransfer bis hin zur chemischen Bindung, Bedeckung des Metalls mit einer dünnen Trägerschicht oder Bildung neuer Phasen an den Grenzflächen [17]. Diese Wechselwirkungen haben sehr häufig Einfluss auf die Stabilität und Wirkung von Katalysatoren. Als Trägermaterial dienen meist Stoffe mit einer großen Oberfläche, sowie guter mechanischer und thermischer Stabilität, wie zum Beispiel Aktivkohle, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid und Zeolithe [1].

Nicht reduzierbare Metalloxide, wie z.B. Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid haben meist schwache Metall-Träger-Wechselwirkungen, die durch van der Waals-Wechselwirkungen hervorgerufen werden [17]. Durch Wechselwirkungen zwischen dem Metall und den Sauerstoffgitteratomen eines Metalloxydträgers kann außerdem die aktive Oberfläche vergrößert und das Sintern verringert werden.

Metalloxide besitzen in Wasser eine hydratisierte Oberfläche. Ihre Oberflächenchemie ist in wässrigen Lösungen durch die folgenden Reaktionen bestimmt (Abbildung 2).

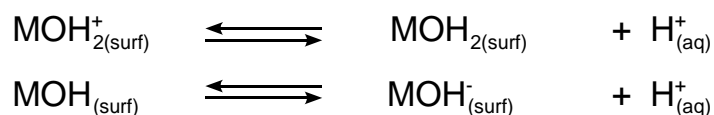


Abbildung 2: Hydratisierung von Metalloxydoberflächen in Wasser [18, 19]

In Abbildung 2 steht M für ein Metallatom wie z. B. Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , das an weitere Sauerstoffionen im Partikelinneren gebunden ist. Die Partikeloberfläche ist nur bei einem bestimmten pH-Wert nach außen elektrisch neutral. Dieser pH-Wert heißt Ladungsnullpunkt oder point of zero charge (PZC). Bei pH-Werten unterhalb des PZC ist die Partikeloberfläche positiv geladen, oberhalb negativ. Bei Oxiden von 4-wertigen Kationen sind die Oberflächenhydroxylgruppen stärker sauer und der PZC liegt bei niedrigeren pH-Werten, während bei Oxiden von 2- und 3-wertigen Kationen die Hydroxylgruppen weniger stark sauer sind und der PZC daher stärker im alkalischen Bereich liegt.

Je höher der PZC, desto besser adsorbieren negativ geladene Ionen. Der PZC von γ -Aluminiumoxid liegt zwischen pH 8 und 9 [18]. Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Adsorption negativ geladener Ionen, da das Gleichgewicht zum Ion an der Oberfläche des Metalloxydträgers verschoben wird [20]. Ein hoher pH-Wert dagegen begünstigt die

Adsorption von positiven Ionen. Der Bereich der Kationenadsorption auf γ -Aluminiumoxid ist jedoch sehr eng [21].

Die andere Möglichkeit zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften der Oberfläche ist die spezifische Adsorption von Ionen an geladenen oder neutralen Oberflächen. Dadurch lassen sich die Oberflächenladung und der PZC deutlich ändern. Der PZC ist gleich dem isoelektrischen Punkt, wenn keine Adsorption auftritt, sondern nur die elektrischen Eigenschaften der Reinsubstanz betrachtet werden [22].

3.2.3 Gold in der heterogenen Katalyse

Gold galt lange Zeit als nicht ausreichend katalytisch aktiv, da kleine Moleküle kaum daran adsorbieren. So werden Sauerstoff und Wasserstoff erst bei Temperaturen über 200°C chemisorbiert. Auch zu seinen Homologen in der 11. Gruppe des Periodensystems zeigt es unterschiedliche Eigenschaften. Es bildet kein stabiles Oxid und sein Metallradius ist kleiner als der von Silber. Die Oxidationsstufe III ist außerdem stabiler als die Oxidationsstufe I. Gold besitzt eine relative hohe Elektronegativität und kann in Verbindungen wie CsAu sogar als Anion fungieren.

Die teilweise einzigartigen Eigenschaften des Goldes sind sowohl relativistischen Effekten als auch der Lanthanoidkontraktion zuzuschreiben [23,24]. Die chemischen Eigenschaften des Goldes werden deshalb hauptsächlich durch die relativistische Stabilisierung des 6s Orbitals bestimmt. Die 5d Elektronen können leicht aktiviert werden und es liegt eher ein Bestreben vor, das 6s Orbital durch Aufnahme eines Elektrons zu komplettieren als ein Elektron abzugeben. Daraus resultiert eine im Vergleich zu Kupfer und Silber sehr hohe erste Ionisierungsenergie. Goldoxid (Au_2O_3) ist metastabil, wird bereits ab 433 K zersetzt und hat eine positive Bildungsenthalpie.

Das Interesse an Gold als Katalysator erwachte, als Bond et al. [25-27] und Parravano et al. [28] in den 70er Jahren entdeckten, dass auf Metalloxiden (z.B. TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) geträgertes Gold durchaus als aktiver und selektiver Katalysator für die oxidative Dehydrogenierung, Hydrierungen und Oxidationen eingesetzt werden kann. Je geringer die Goldbeladung war, desto besser war die katalytische Performance. Als Ursache dafür konnten die bei diesen geringen Beladungen vorliegenden sehr kleinen Goldpartikel gefunden werden. Im Nanobereich weist Gold veränderte Eigenschaften auf [29,30]. Nach Bond sind Partikelgrößen kleiner 4 nm nötig, um katalytische Aktivität zu erreichen [31]. Als Ursache wurden zum einen relativistische Effekte benannt [24] und zum anderen die höhere Anzahl der Oberflächenatome, die besser als Bulkatome vibrieren können. Dadurch sinkt der Schmelzpunkt der Nanopartikel [31-33]. So hat metallisches Gold seinen Schmelzpunkt bei 1064°C. Gold mit einem Durchmesser von 5 nm schmilzt bereits bei 830°C und mit einem Durchmesser von 2 nm bei 350°C [29].

Den Durchbruch in der Goldkatalyse brachte die Entdeckung durch Haruta in den 1980er Jahren, dass kleine geträgerte Goldpartikel (< 10 nm) eine außergewöhnliche Aktivität in der Oxidation von Kohlenmonoxid aufweisen [34,35]. Von da an wurde Goldkatalysatoren eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt.

Heutzutage werden Goldkatalysatoren in einer Vielzahl verschiedener Reaktionen eingesetzt, z. B.:

- Oxidation von CO [28,35-49]
- Reduktion von Distickstoffmonoxid mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid [50]
- Reformieren von Methanol [51]
- WGS-Reaktion (water-gas shift) [52,53]
- Oxidation von Alkoholen
 - o z. B. Glycol-Oxidation [54,55]
 - o z. B. Oxidation von Phenylethan-1,2-diol zu Mandelsäure [56,57]
- Hydrierung von Olefinen [26] und Crotonaldehyd [58]
- Synthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen [59-61]
- die Epoxidierung von Propen [62]
- Wet Air Oxidation von Bernsteinsäure [63]
- Herstellung von Aldonsäuren [11]
- Oxidation von Glucose zu Gluconsäure [7,64]

An der Vielzahl der Reaktionen ist zu erkennen, welche Bedeutung Gold seit seiner Entdeckung als Katalysator zur Kohlenmonoxidoxidation erlangt hat. Technische Anwendungen und Pilotanlagen mit Gold- bzw. Gold-Bimetallkatalysatoren sind [23]:

- Herstellung des Vinylacetatmonomers (VAM)
- Produktion von Methylglyconat
- Einsatz im Umweltbereich (CO-Gasmasken, Lufterfrischer)
- Reinigung von Wasserstoff für Brennstoffzellen (Entfernung CO, PROX-System)
- Oxidation von Propen zu Methyloxiran
- Oxidation von Glucose zu Gluconsäure
- Sensoren (z. B. CO, Glucose, NO_x)

3.2.4 Bimetallkatalysatoren

Eine sehr schöne und einfache Definition von Bimetallkatalysatoren gibt Hesse [65]: „Ein Bimetallkatalysator enthält mindestens zwei Metalle“. Die Zugabe eines zweiten Metalls zur aktiven Komponente kann Einfluss auf die Eigenschaften (Aktivität, Selektivität und Stabilität) des Katalysators nehmen. Der Einfluss des Zweitmetalls kann mit Hilfe des geometrischen Effekts, des elektronischen Effekts oder anhand gemischter aktiver Zentren erklärt werden. Häufig tritt eine Überlagerung mehrerer Effekte auf [66].

Grundsätzlich wird jedoch unterschieden, ob beide Metalle eine Legierung bilden oder nebeneinander vorliegen. Bilden die Metalle eine Legierung, so wird diese andere elektronische Eigenschaften als die Einzelkomponenten besitzen [67]. Jedoch können auch Metalle, die makroskopisch mischbar sind, auf Katalysatoren Zwei-Phasen-Systeme ausbilden und umgekehrt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es während der Herstellung nicht zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts kommt und Nanopartikel andere Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt) besitzen [68].

Die Erhöhung der Selektivität wird auch häufig auf den „Verdünnungseffekt“ zurückgeführt. Für die Bildung der Nebenprodukte werden häufig große Kristallite der aktiven Komponenten

te verantwortlich gemacht. Wird dem aktiven Metall ein Zweitmetall zugegeben, werden durch das Mischen kleinere Kristallite der aktiven Komponente gebildet und so die Bildung der Nebenprodukte unterbunden.

Mit dem Cherry-Modell werden nicht mischbare Systeme beschrieben. Dabei wird ein Metall vom anderen umhüllt. Das Element mit der geringeren Sublimationsenergie befindet sich außerhalb [69]. Die Eigenschaften des äußeren Metalls werden verändert, da es an ein anderes Metall und nicht direkt am Träger gebunden ist.

3.3 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen wird durch das Auftreten von Transportschritten vor und nach der eigentlichen Reaktion mit bestimmt, da sich die Reaktanden und der Katalysator in verschiedenen Phasen befinden. Abbildung 3 zeigt die Vielzahl chemischer und physikalischer Schritte an der Katalysatoroberfläche und den Grenzflächen, von denen jeder einzelne für die Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein kann.

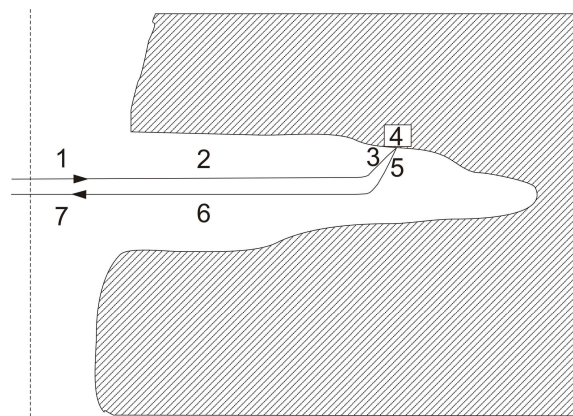


Abbildung 3: Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion [1,70]

- 1: Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zwischen Fluid und Katalysator (Filmdiffusion)
- 2: Diffusion der Edukte durch die Pore (Porendiffusion)
- 3: Adsorption (Chemisorption) der Edukte an der aktiven Oberfläche
- 4: Ablauf der chemischen Reaktion an der Oberfläche
- 5: Desorption der Produkte von der aktiven Oberfläche
- 6: Diffusion der Produkte durch die Pore (Porendiffusion)
- 7: Diffusion der Produkte in der Grenzschicht zwischen Katalysator und Fluid (Filmdiffusion)

Alle Diffusionsvorgänge (1, 2, 6, 7) gehören dem Stofftransport an. Adsorption (3), chemische Reaktion (4) und Desorption (5) sind Teilschritte, die durch die Mikrokinetik beschrieben werden.

3.3.1 Mikrokinetik

Sind die Diffusionsschritte (Schritt 1, 2, 6 und 7 in Abbildung 3) deutlich schneller als die restlichen Schritte, haben sie keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Damit wird die Mikrokinetik geschwindigkeitsbestimmend. Bei der Reaktion von zwei Edukten sind für die Vorgänge Adsorption, chemische Reaktion und Desorption zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen beschrieben.

Nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus müssen beide Reaktanden am Katalysator chemisorbiert werden, damit benachbarte, chemisorbierte Moleküle miteinander reagieren können. Der Eley-Rideal-Mechanismus setzt nur einen chemisorbierten Reaktanden voraus. Der andere Reaktand reagiert direkt aus dem Reaktionsgemisch mit den bereits chemisorbierten Molekülen. Dabei ist eine schwache Wechselwirkung zum Katalysator jedoch nicht ausgeschlossen. Für beide Mechanismen sind Beispiele beschrieben [1,70]. Hinweis auf den Mechanismus gibt das Geschwindigkeitsgesetz.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes werden meist formalkinetische Ansätze wie Potenzansatz und hyperbolischer Ansatz verwendet [1,71,72]. Bei einer bimolekularen Reaktion $A + B \rightarrow C$ ergibt sich für den Potenzansatz die Gleichung (3-1):

$$r = k \cdot c_1^{m_1} \cdot c_2^{m_2} \quad (3-1)$$

r: Reaktionsgeschwindigkeit

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

c_i : Konzentration der Spezies i

m_i : Reaktionsordnung in Bezug auf Spezies i

Beim **Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus** adsorbieren beide Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche an freien Zentren (Abbildung 4) [1,72,73].

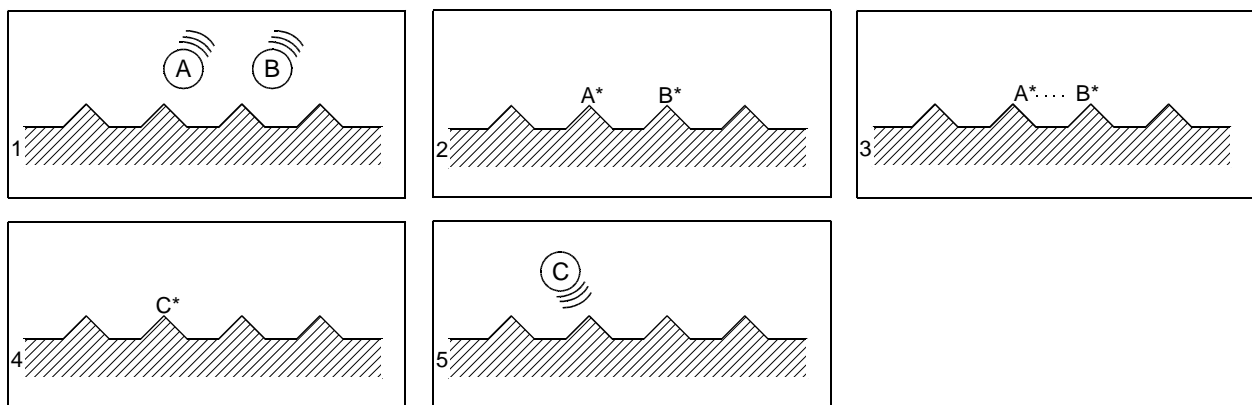


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [1,72]

Beide Reaktanden nähern sich der Oberfläche (Bild 1) und nur wenn die Reaktanden nebeneinander chemisorbiert sind, kann die Reaktion ablaufen (Bild 2). Die Reaktanden A und B reagieren (Bild 3) zu dem gewünschten Produkt C (Bild 4). Im letzten Schritt desorbiert das Produkt C von dem Katalysator (Bild 5). Jeder der genannten Reaktionsschritte kann geschwindigkeitsbestimmend sein und ist abhängig vom Bedeckungsgrad Θ beider Reaktanden. Für die Gasphasenreaktion zweier Reaktanden ergibt sich:

$$r_{\text{eff}} = \frac{dp_c}{dt} = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B = \frac{k \cdot K_A \cdot p_A \cdot K_B p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B p_B)^2} \quad (3-2)$$

r_{eff} : effektive Reaktionsgeschwindigkeit

k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

p_i : Partialdruck der Spezies i

Θ_i : Bedeckungsgrad der Spezies i

K_i : Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Spezies i

Die Abbildung 5 zeigt grafisch die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von der Partialdruckerhöhung des Reaktionspartners A nach diesem Mechanismus (der Partialdruck des Reaktionspartners B wird konstant gehalten). Die Kurve kann in drei Bereiche unterteilt werden, indem jeweils ein anderer Grenzfall eintritt.

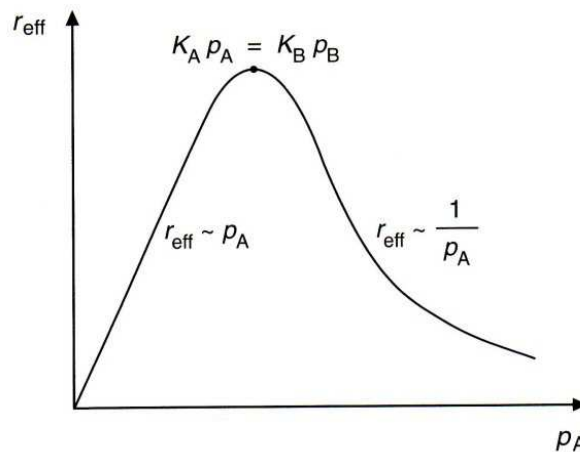


Abbildung 5: Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} in Abhängigkeit vom Partialdruck des Reaktanden A und die Grenzfälle des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei einer bimolekularen Gasreaktion [1,72]

Im **1. Grenzfall** ist der Partialdruck p_A niedrig und ist gegen $(1 + p_B)$ zu vernachlässigen. Die Gleichung (3-2) vereinfacht sich zu:

$$r_{\text{eff}} \sim K \cdot p_A \quad (3-3)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu p_A .

Im **2. Grenzfall** erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum, wenn beide Reaktanden im optimalen Verhältnis adsorbiert sind.

$$K_A \cdot p_A = K_B \cdot p_B \quad (3-4)$$

Wird der Partialdruck p_A weiter erhöht, kann diesmal der Term $(1 + p_B)$ gegenüber $K_A p_A$ vernachlässigt werden. Die Gleichung (3-7) vereinfacht sich zu:

$$r_{\text{eff}} \sim \frac{1}{p_A} \quad (3-5)$$

Die Reaktionsordnung für den Reaktanden A ist in diesem Bereich negativ.

Die Änderung von r_{eff} ist auf den Bedeckungsgrad Θ_A von Reaktand A zurückzuführen. Der Bedeckungsgrad nimmt mit steigendem Partialdruck p_A bis zu dem Maximum von $\Theta_A = \Theta_B = 0,5$ zu (siehe Abbildung 6, optimales Verhältnis von A zu B). Bei weiterer Bedeckung wird B durch A verdrängt und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt.

Beim **Eley-Rideal-Mechanismus** [1,73] wird nur einer der beiden Reaktanden chemisorbiert (Abbildung 6, Bild 1 und 2). Reaktand A reagiert in seinem aktivierten Zustand mit dem Reaktand B aus der umgebenden Phase zum Produkt C (Bild 3). Das chemisorbierte Produkt C (Bild 4) wird desorbiert und geht in die umgebende Phase (Bild 5).

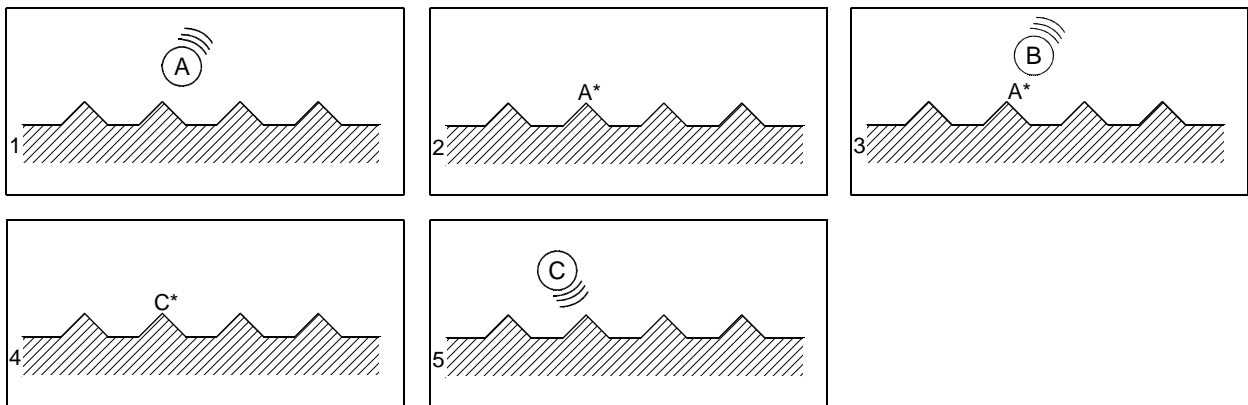


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Eley-Rideal-Mechanismus [1,15]

Da nur ein Reaktand adsorbiert, ist nur der Bedeckungsgrad Θ_A des Eduktes A für die Reaktionsgeschwindigkeit wichtig. Auf der Grundlage der Gleichung (3-2) kann folgender Geschwindigkeitsausdruck entwickelt werden:

$$r_{\text{eff}} = k \cdot \Theta_A \cdot p_B = k \cdot \frac{K_A \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A)} \cdot p_B \quad (3-6)$$

r_{eff} : effektive Reaktionsgeschwindigkeit

k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

p_i : Partialdruck der Spezies i

Θ_i : Bedeckungsgrad der Spezies i

K_i : Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Spezies i

Wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} wieder gegen den Partialdruck p_A aufgetragen, zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich asymptotisch einem Grenzwert nähert (Abbildung 7). Dieser Grenzwert wird durch die Anzahl an aktiven Zentren des Katalysators bestimmt. Sind alle aktiven Zentren belegt, hat die weitere Erhöhung des Partialdrucks von p_A keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

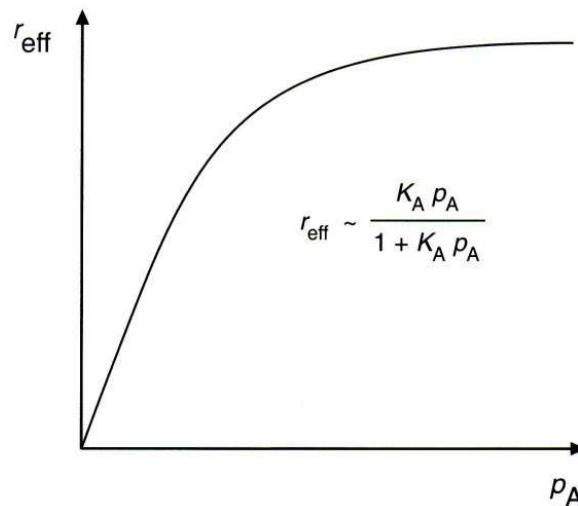


Abbildung 7: Auftragung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} gegen den Partialdruck des Reaktanden A nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [1,73]

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben (3-7):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3-7)$$

- k : Geschwindigkeitskonstante
- A : präexponentieller Faktor
- R : ideale Gaskonstante
- T : Temperatur
- E_A : Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie einer heterogen katalysierten Reaktion kann Hinweise auf das Vorliegen von makrokinetischen Einflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit geben. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Filmdiffusion bestimmt, entspricht die Aktivierungsenergie der Aktivierungsenergie der Diffusion und beträgt ca. 5 kJ mol^{-1} [71]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Fall nur gering von der Reaktionstemperatur abhängig. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion durch die Porendiffusion beeinflusst, so beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie vereinfacht etwa die Hälfte des tatsächlichen Wertes. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle zu beobachten, ist aber nicht so stark ausgeprägt wie bei einer Reaktion, deren Geschwindigkeit allein durch die Mikrokinetik bestimmt wird.

3.3.2 Makrokinetik

Bei der Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen können die Stofftransportvorgänge vor und nach der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein und müssen deshalb berücksichtigt werden. Bei Transportvorgängen wird zwischen äußeren (Filmdiffusion) und inneren (Porendiffusion) Stofftransporteinflüssen unterschieden. Liegen Stofftransportlimi-

tierungen vor, verringert sich bei einer heterogen-katalysierten Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei einer 3-Phasen-Reaktion sind zwei Filmdiffusionen zu berücksichtigen, einmal der Stofftransport vom Gas in die Flüssigphase und zweitens der Stofftransport der Reaktanden aus der Flüssigphase zur äußeren Oberfläche des Katalysators. Die Konzentration eines Gases wird durch seine Löslichkeit in der Flüssigkeit bestimmt und kann über das Henry-Gesetz beschrieben werden [71]. Zwischen den Phasen von Gas und Flüssigkeit, sowie zwischen Flüssigkeit und Katalysatorpartikel bildet sich eine Grenzschicht aus (Abbildung 8). Die Dicke dieser Grenzschichten ist abhängig von der Beschaffenheit der Phasen und der Strömungsgeschwindigkeit (z.B. Rührgeschwindigkeit).

Zudem kann eine Limitierung durch inneren Stofftransport vorliegen (Porendiffusion). Dabei bildet sich ein Konzentrationsgradient innerhalb der Poren aus. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Porosität, Porengröße, Porenlänge und Wechselwirkungen der Porenwand mit den Reaktanden. Die Abbildung 8 zeigt vereinfacht die beteiligten äußeren und inneren Stoffübergänge für die Reaktion.

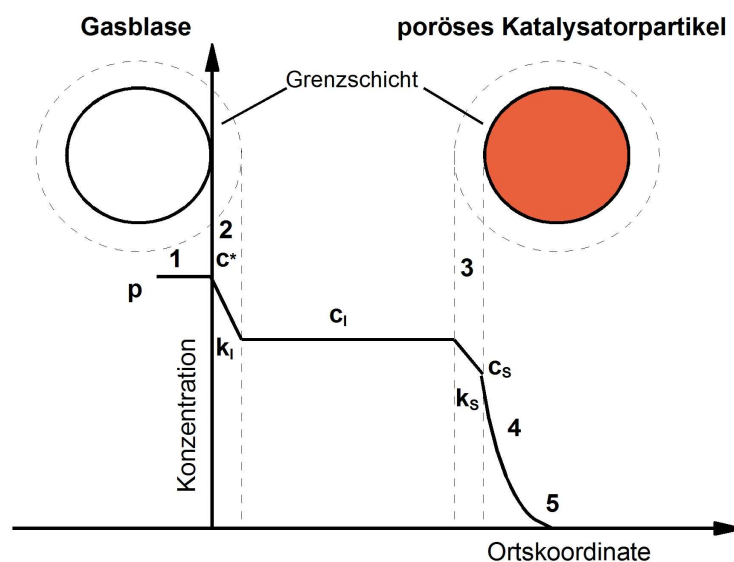


Abbildung 8: Stoffübergänge bei einer Dreiphasenreaktion [74,75]

1. Adsorption des Gases aus der Gasphase in die Flüssigkeit
2. Diffusion des Gases durch die Flüssigkeitsgrenzschicht in die Bulkphase
3. Diffusion des Gases an die äußere Oberfläche des Katalysators
4. Diffusion der Reaktanden in die Katalysatorporen
5. Reaktion der Edukte an dem aktiven Zentrum des Katalysators

c^* = Gaskonzentration an der Gas/Flüssigkeits-Grenzschicht

c_i = Konzentration des Gases in der Flüssigkeit

c_s = Konzentration des Gases an der äußeren Oberfläche des Katalysatorpartikels

k_l = Stoffübergangskoeffizient der Gasadsorption

k_s = Stoffübergangskoeffizient des Katalysatorpartikel

p = Partialdruck in der Gasphase

Das Henry-Gesetz beschreibt den Einfluss der Änderung vom Partialdruck auf die gelöste Gaskonzentration in einer Flüssigkeit.

$$p_i = H_i \cdot c_i \quad (3-8)$$

p_i : Partialdruck des Gases [Pa]

H_i : Henrykonstante [$\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}$]

c_i : Konzentration des gelösten Gases [mol L^{-1}]

Mit steigendem Partialdruck des Gases erhöht sich die gelöste Konzentration des Gases in der Flüssigkeit um den Kehrwert der Henrykonstanten. Die Henrykonstante ist abhängig vom Gas, von der Temperatur der Flüssigkeit und der Konzentration von weiteren gelösten Substanzen, z.B. dem Salzgehalt der Lösung (Salinität).

3.4 Verweilzeitverhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors

Abbildung 9 zeigt die schematische Darstellung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors. Die Edukte mit der Anfangskonzentration c_0 werden kontinuierlich zugeführt und reagieren im Reaktor, der das Volumen V aufweist. Das Reaktionsgemisch wird mit der Durchflussmenge \dot{V} kontinuierlich ausgetragen und enthält eine Restmenge an Edukten der Konzentration c_A und das Reaktionsprodukt entsprechend der Selektivität und des Umsatzes U_A .

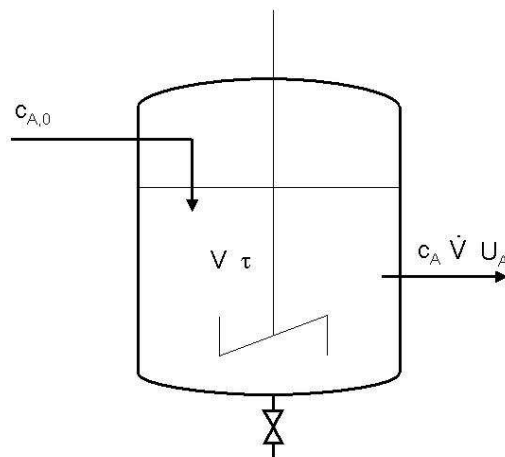


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors

Die mittlere Verweilzeit τ gibt dabei die mittlere Aufenthaltszeit eines Teilchens im Reaktor bei konstantem Volumenstrom an und ist der Quotient aus Reaktorvolumen V und der Durchflussmenge \dot{V} [72]:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (3-9)$$

Sie entspricht der Zeit, die benötigt wird, um einen Reaktor zu befüllen. Mit ihr kann die Reaktionszeit normiert werden:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (3-10)$$

Je kleiner die Durchflussmenge und je größer das Reaktorvolumen, umso größer ist die mittlere Verweilzeit.

Die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ gibt an wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Volumenelement, das den Reaktor zum Zeitpunkt $t=0$ betreten hat, ihn zum Zeitpunkt t wieder verlässt. Die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ gibt dagegen an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t ist, dass ein Volumenelement, das den Reaktor zum Zeitpunkt $t=0$ betreten hat, ihn bereits wieder verlassen hat. $F(t)$ ist also die Summation der Wahrscheinlichkeiten $E(t)$ [72]:

$$F(t) = \int_0^{\infty} E(t) dt \quad (3-11)$$

Zur Bestimmung von $F(t)$ und $E(t)$ wird im kontinuierlichen Reaktor ein Störsignal gegeben und die Antwort im Auslauf verfolgt (z.B. Leitfähigkeitsänderung und -messung). Das Störsignal kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen. Bei der Dirac-Puls-Methode wird das Signal impulsartig aufgegeben. Das resultierende Antwortsignal im Auslass entspricht dann direkt der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$. Bei der Sprung-Antwort-Methode wird das Störsignal im Zulauf sprungartig auf einen konstanten Wert gebracht. Das resultierende Antwortsignal im Auslass entspricht somit der Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$.

Bei der Verwendung der mittleren Verweilzeit ergibt sich für den idealen Rührkessel die folgende Verweilzeitdichtefunktion [72]:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \times e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (3-12)$$

Nach Integration folgt aus (3-26) die Verweilzeitsummenfunktion:

$$F(t) = 1 - e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (3-13)$$

Das Modell von Cholette und Cloutier erweitert diesen Ansatz und berücksichtigt zwei zusätzliche Parameter, um reale Reaktoren zu beschreiben [72]:

- die Kurzschlussströmung
- das Totvolumen

3.5 Oxidation von Aldosen und Alkoholen an Edelmetallkatalysatoren

3.5.1 Mechanismus der katalytischen Alkohol- und Aldehydoxidation

Die katalytische Oxidation von Aldehyden und primären Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonsäuren erfolgt laut Literatur vermutlich über den Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung (Abbildung 10) [76-79].

Im ersten Schritt werden die primäre Alkoholgruppe und der Sauerstoff an zwei Zentren des Katalysators chemisorbiert. Die beiden adsorbierten Spezies reagieren unter Wasserbildung, wobei zwei H vom Alkohol abgespalten werden. Es entsteht ein chemisorbierter Aldehyd. Dieser steht durch Aufnahme eines Wassermoleküls mit einem geminalen Diol im

Gleichgewicht. Dieses zerfällt unter Abspaltung von zwei H zur Säure. Die zwei H-Atome reagieren mit einem weiteren adsorbierten Sauerstoffatom ebenfalls zu Wasser.

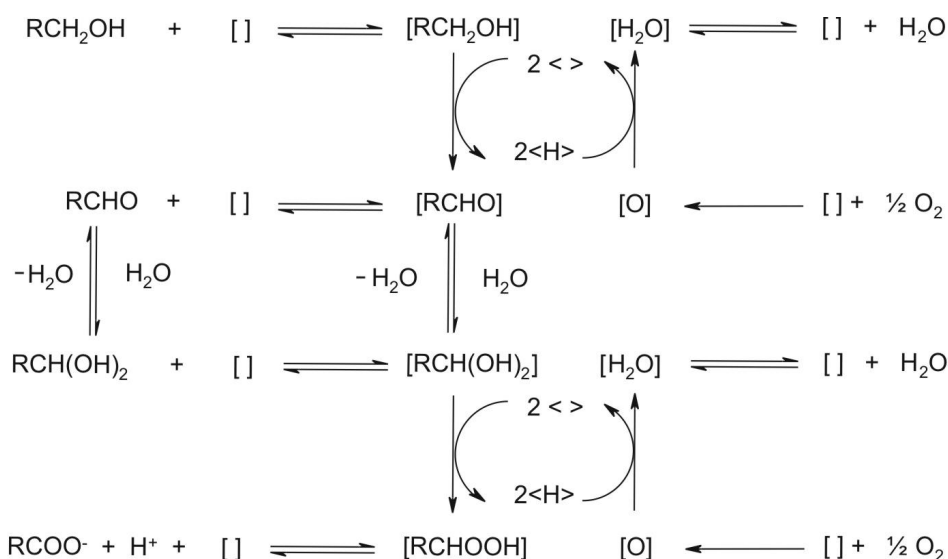


Abbildung 10: Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung von primären Alkoholgruppen ([]: freie Adsorptionsstelle am Metall, [XY]: am Metall chemisorbierte Spezies)

Hinweise auf diesen Mechanismus wurden bereits in den Anfang des 20. Jahrhunderts durch Wieland gefunden [80]. Müller und Schwabe beobachteten, dass das elektrochemische Potential eines Platinkatalysators in Alkohollösungen dem einer Wasserstoffelektrode entspricht [78]. Das lässt darauf schließen, dass die Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff bedeckt ist. Mallat et al. konnten diese Beobachtung bestätigen [77]. Die Vermutung wurde durch Vinke weiter verstärkt, da beim Einsatz von isotopenmarkierten Sauerstoff in den Reaktionsprodukten kein ^{18}O zu finden ist [79].

Bei der Oxidation der Aldehydgruppe entfällt der erste Dehydrogenisierungsschritt. In diesem Fall findet gleich die Chemisorption des Aldehyds statt. In einigen Veröffentlichungen wird außerdem die Beteiligung nicht vollständig reduzierter Goldspezies am Mechanismus vermutet [81,82].

Aldosen weisen sowohl Aldehyd- als auch Hydroxylgruppen auf. Bei ihrer Oxidation an heterogenen Katalysatoren werden diese Gruppen mit unterschiedlicher Selektivität oxidiert. Nach den Selektivitätsregeln von Heyns und Paulsen [83] ergibt sich folgende Reihe der bevorzugten Oxidation: $\text{CHO} > \text{COCH}_2\text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CHOH}_{\text{ax}} > \text{CHOH}_{\text{eq}}$.

Bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus wird deutlich, dass Wasser als Reaktionspartner zur Bildung der Carbonsäure über den Zwischenschritt des geminalen Diols zwingend notwendig ist. Somit muss diese Reaktion in wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Bei der Oxidation von Alkoholen ohne Wasser stoppt die Reaktion auf Stufe des Aldehyds [84-87]. Die Anwesenheit von Basen begünstigt die Abspaltung des Wasserstoffs vom Alkohol [88,89]. Eine Erhöhung der Umsatzrate mit steigendem pH-Wert konnte bei vielen Alkohol- und Glucoseoxidationen beobachtet werden [11,64,90-93].

Die meisten Untersuchungen zum Mechanismus der oxidativen Dehydrogenierung wurden an Platin- und Palladiumkatalysatoren durchgeführt. Bei der Verwendung von Goldkata-

lysatoren wurde vermutet, dass der gleiche Mechanismus auftritt, was durch das Auftreten von hydrierten Produkten bestärkt wurde. So wurde bei der goldkatalysierten Oxidation von Glucose bei bestimmten Reaktionsbedingungen Sorbit als Nebenprodukt gebildet [64]. Diese hydrierten Produkte können nur auftreten, wenn intermediär Wasserstoff am Katalysator vorhanden ist. Allerdings wurde bei Goldkatalysatoren auch Wasserstoffperoxid während der Reaktion gefunden [8,91,94]. Möglich wäre, dass das Wasserstoffperoxid aus dem entstehenden Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff gebildet wird. Unklar ist dabei, ob der Sauerstoff gemeinsam mit der Glucose am Katalysator adsorbiert ist [8] oder der Sauerstoff direkt aus der flüssigen Phase reagiert [94].

3.5.2 Oxidation von Glucose

Bei der Oxidation der funktionellen Gruppen der Glucose können, neben Zersetzungsprodukten, grundsätzlich die in Abbildung 11 gezeigten Produkte entstehen [95].

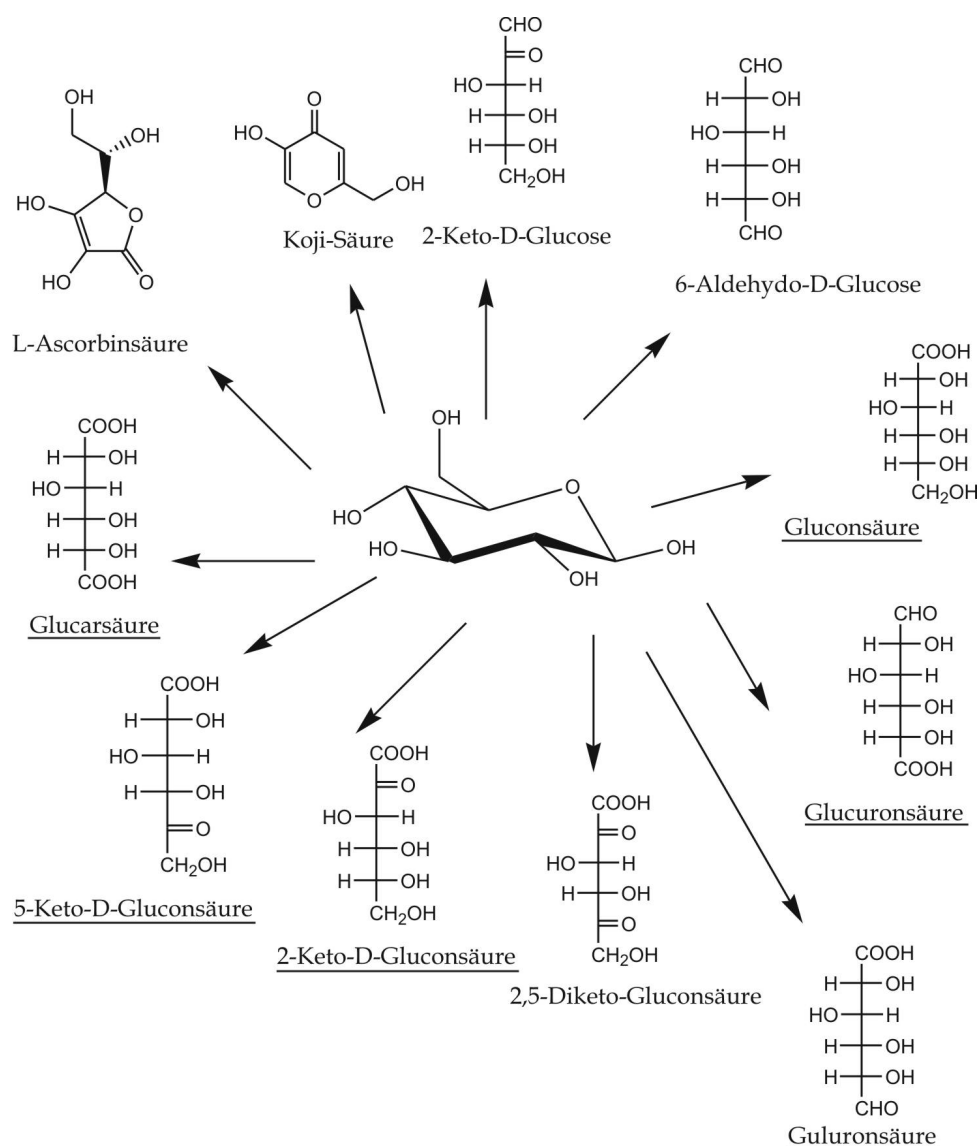


Abbildung 11: Mögliche Oxidationsprodukte der Oxidation von Glucose [79,95,96]; Unterstrichen sind die durch heterogene Katalyse zugänglichen Produkte

Glucose liegt in wässrigen Lösungen fast vollständig in zyklischer Form vor und wird zuerst an der C1-Position oxidiert. Den Regeln folgend ist die Weiteroxidation an C6 zur Guluronsäure und dann nochmals an C6 zur Glucarsäure zu erwarten. Außerdem ist die Oxidation von Gluconsäure zu 2-Ketogluconsäure an der C2-Position und 5-Ketogluconsäure an der C5-Position möglich. Alle diese Produkte können bei der heterogen katalytischen Oxidation von Glucose mit verschiedenen Edelmetallkatalysatoren, wie z.B. Pt/C, Pd/C, Bi-Pd/C, Rh/C [97-100], als Nebenprodukte beobachtet werden.

Bei der Verwendung von Goldkatalysatoren unter basischen Bedingungen wird jedoch ausschließlich Gluconsäure [64] gebildet (Abbildung 12). Mit Goldkatalysatoren wird also selektiv nur die bevorzugte C1-Position oxidiert.

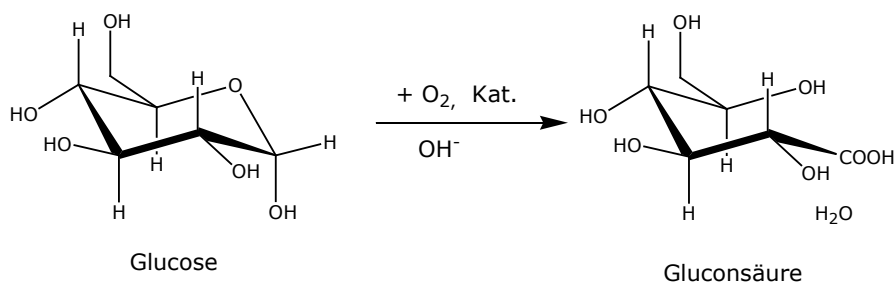


Abbildung 12: Oxidation von Glucose zu Gluconsäure

Gluconsäure löst als schwache Säure Oxide, Hydroxide und Carbonate ohne metallische und die meisten nichtmetallischen Oberflächen anzugreifen. Sie ist damit hervorragend als nicht korrodierendes Reinigungsmittel geeignet. Außerdem kann sie als Säure in Nahrungsmitteln eingesetzt werden und wird als Gluconat in der Medizin wegen seiner guten Resorbierbarkeit und Verträglichkeit verwendet. Weltweit werden jährlich ca. 100.000 t Gluconsäure produziert. Die technische Herstellung erfolgt jedoch fast ausschließlich durch fermentative Prozesse [101].

3.5.3 Oxidation von ethoxylierten Alkoholen

Carbonsäuren, die aus ethoxylierten Alkoholen gewonnen werden, stellen eine wichtige Detergentienklasse dar. Bisher werden diese durch klassische (chlor-)organische Synthesen hergestellt. Selektivität und Ausbeute sind in der Regel unbefriedigend. In der Literatur ist die Oxidation von primären Alkoholen an Goldkatalysatoren mit hoher Selektivität beschrieben [102-106]. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit meist gering, so dass die Reaktionen häufig vor Erreichen des vollständigen Umsatzes abgebrochen werden. Ein technischer Einsatz erfolgt bisher nicht.

Zwei technisch wichtige Gruppen von Alkoholen sind die Polyethylenglycole (PEGs) und Fettalkoholethoxylate (Genapole). Während die Genapole nur eine primäre Alkoholfunktion besitzen, können die PEGs eine (PEG M) bzw. zwei (PEG S) primäre Alkoholgruppen aufweisen. Die Reaktion dieser Alkohole mit Sauerstoff an einem Edelmetallkatalysator entspricht der in Abbildung 13 dargestellten Reaktionsgleichung.

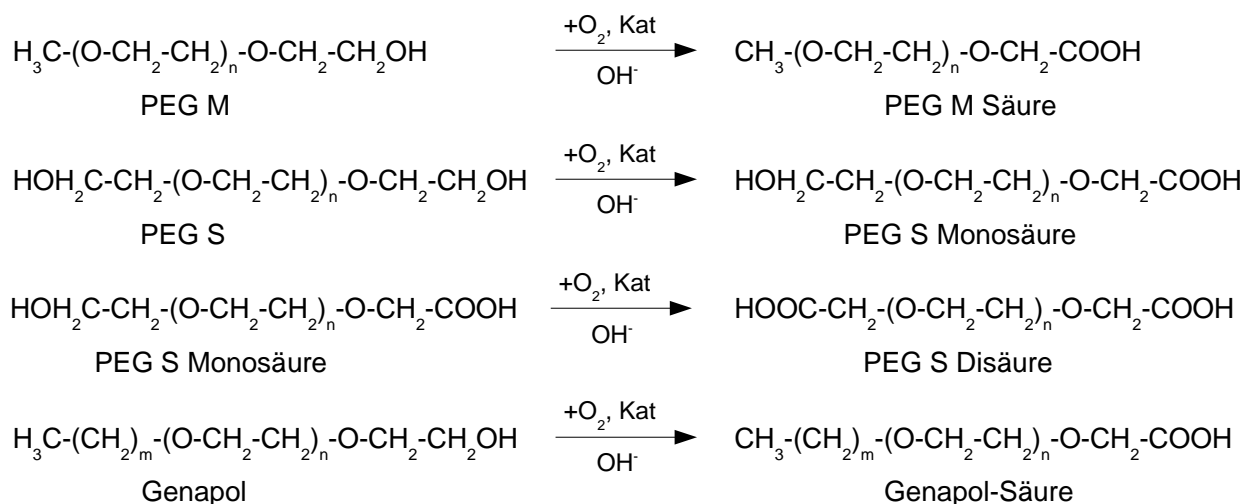


Abbildung 13: Katalytische Oxidation von PEG M, PEG S und Genapol mit Sauerstoff zu den korrespondierenden Carbonsäuren

Zhou et al. beschreiben die Oxidation eines Fettalkoholethoxylates (Polyethylenglycoldodecylether) zur korrespondierenden Carbonsäure [107]. Als Katalysatoren wurden Gold (1 % Au), Palladium (1 % Pd) und Gold-Palladium-Bimetalle (1 % Au- 2 % Pd) verwendet. Die Katalysatoren wurden nach der Sol-Gel-Methode hergestellt und auf Aktivkohle geträgert. Unterschiedliche Metall-PVA-Verhältnisse, Metall-NaBH₄-Verhältnisse und verschiedene Herstellungsvariationen der Au-Pd-Bimetallkatalysatoren wurden untersucht. Bei pH 11, 60°C und 10 %iger Edukt-Lösung wurden mit diesen Katalysatoren Aktivitäten von 1 bis 13 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹ erreicht. Die Reaktionszeit wurde jedoch auf 100 min beschränkt, so dass bei keiner Reaktion Vollumsatz auftrat (Umsätze zwischen 2,7 und 38,3 %). Die Goldkatalysatoren waren in der Regel aktiver als die Palladiumkatalysatoren. Am aktivsten war jedoch ein Gold-Palladium-Bimetallkatalysator. Die Erhöhung der Aktivität betrug im Vergleich zum reinen Au-Katalysator 31 % und zum reinen Pd-Katalysator 64 %. Eine Langzeituntersuchung oder das Erzielen von vollständigem Umsatz wurde nicht beschrieben.

3.5.4 Katalysatordeaktivierung bei der Glucose- und Alkoholoxidation

Die Lebensdauer von Katalysatoren kann sehr unterschiedlich sein. Sie gibt an, wie lange ein Katalysator ohne Deaktivierung das gewünschte Produkt erzeugt. Deshalb müssen sowohl der Verlust der spezifischen Aktivität als auch der Selektivität beachtet werden. Die Standzeit eines Katalysators kann von wenigen Minuten bis zu mehreren Jahren reichen. Die Katalysatordeaktivierung (auch Alterung) wird beschrieben durch die zeitliche Abnahme der Katalysatoraktivität. Die Erhaltung der Katalysatoraktivität und -selektivität über einen möglichst großen Zeitraum ist in der industriellen Praxis von großer wirtschaftlicher Bedeutung.

Das Absinken der Aktivität und Selektivität während des Prozesses kann auf folgende Ursachen zurückgeführt werden:

- Reversible Blockierung der katalytisch aktiven Zentren (Inhibierung, Überoxidation)
- Irreversible Blockierung der aktiven Zentren (z. B. bei Metallen häufig durch nicht-metallische Ionen, Metallionen und ungesättigte Moleküle)
- Reversible und irreversible Blockierung der Oberfläche, z. B. Zusetzen der Poren (Fouling)
- Restrukturierung
- Sinterung
- Leaching der katalytisch aktiven Komponente

Bei der Restrukturierung verändert sich die Oberfläche der katalytisch aktiven Spezies durch Umkristallisation oder bei Bimetallkatalysatoren durch Änderung der Oberflächenzusammensetzung.

Sinterung bedeutet die Vergrößerung von Metallpartikeln auf der Trägeroberfläche durch Wärme oder durch Leaching und Wiederabscheidung, wodurch aktive Katalysatoroberfläche verloren geht. Die Ursache für Sinterprozesse sind häufig kleine Kristallitgrößen der aktiven Komponente. So werden Katalysatoratome auf porösen Trägern bereits bei Temperaturen von einem Drittel bis zur Hälfte ihres Schmelzpunktes mobil und agglomerieren. Zusätzlich kann auch das poröse Trägermaterial sintern und so zum Sintern der aktiven Komponente führen [1].

Als Leaching wird die irreversible Deaktivierung durch Bildung löslicher oder flüchtiger Verbindungen der katalytisch aktiven Komponente während der Reaktion bezeichnet. Dabei geht katalytisch aktives Material verloren und der Katalysator verliert an Aktivität.

In der Flüssigphasenoxidation von Alkoholen und Glucose mit Edelmetallträgerkatalysatoren tritt häufig eine Deaktivierung der Katalysatoren auf [108]. Besonders häufig führen bei Platin- oder Palladiumkatalysatoren Phänomene wie Überoxidation, chemische Vergiftung, Inhibierung, Leaching, Sinterung und Restrukturierung der Oberfläche zu Aktivitäts- und Selektivitätsverlusten [82].

Überoxidation beschreibt den Verlust von aktiven Zentren der Edelmetalloberfläche bei Elementen der Platingruppe durch Abnahme der Anzahl der aktiven M^0 -Zentren bei gleichzeitiger Zunahme der Anzahl der inaktiven M^{n+} -Zentren. Gold besitzt eine deutlich höhere Resistenz gegen Überoxidation [6,109].

Weitere, bei Metallen der Platingruppe häufig auftretende Phänomene, sind Leaching und Sintern der katalytisch aktiven Komponente. Diese führen unweigerlich zu irreversiblen Schäden an der Katalysatoroberfläche [110]. Leaching kann durch saure oder stark basische Medien, sehr aktive Katalysatoren mit hoher Sauerstoffbedeckung und die Anwesenheit von Komplexbildnern bzw. Detergentien begünstigt werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen ethoxylierten Alkohole und die korrespondierenden Carbonsäuren sind sehr starke Detergentien. Auch Sintern bzw. Restrukturierung der Oberfläche können auf die Ablösung von Metall-Spezies und anschließendes Wiederabscheiden auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden [9].

Bei der Oxidation von Alkoholen können außerdem zahlreiche Nebenreaktionen auftreten, wie z. B. Aldolkondensationen und Abbaureaktionen der Alkohole. Diese können dann zu einer Katalysatorinhibierung oder –vergiftung führen.

4 Material und Methoden

4.1 Verwendete Katalysatoren

In der Arbeit wurden hauptsächlich selbst präparierte Katalysatoren verwendet. Zum Vergleich wurden jedoch die in Tabelle 2 angegebenen kommerziellen Goldkatalysatoren von Mintek und WGC (World Gold Council) eingesetzt.

Tabelle 2: Übersicht der zum Vergleich eingesetzten kommerziellen Katalysatoren

Katalysator	Hersteller	Goldgehalt [%]
Au-TiO ₂	WGC	1,52
Au-C	WGC	0,80
Au-TiO ₂	Mintek	1,01
Au-ZnO	Mintek	1,00
Au-Al ₂ O ₃	Mintek	0,80

4.1.1 Trägermaterialien und Metallprecursoren

Die verwendeten Trägermaterialien für das Katalysatorscreening, ihre Zusammensetzung, BET-Oberfläche und Porenvolumen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Trägermaterialien für die Katalysatorherstellung

Name	Hersteller	Material	Anatas- anteil [%]	Rutilanteil [%]	BET-Ober- fläche [m ² g ⁻¹]	Poren- volumen [mL g ⁻¹]
Aeroxide P 25	Degussa	TiO ₂	80	20	45	0,2
Rutil III	Otavi Minerals	TiO ₂	0	100	10	0,07
Hombikat F01	Sachtleben	TiO ₂	100	0	358	0,33
Puralox KR-90	Sasol	γ/δ-Al ₂ O ₃	-	-	88	0,63
Puralox ScFa-90	Sasol	δ/τ-Al ₂ O ₃			100	0,43

Tabelle 4 zeigt die Größenverteilung und durchschnittlichen Porenradien der Aluminiumoxide, die als Trägermaterialien verwendet wurden. In der kontinuierlichen Glucoseoxidation wurde nur die Fraktion mit einer Größe > 25 µm verwendet.

Tabelle 4: Größenverteilung der Aluminiumoxide und durchschnittlicher Porenradius

Name	< 25 µm [%]	< 45 µm [%]	< 90 µm [%]	Porenradius [nm]
Puralox KR-90	26,8	54,0	95,6	12,4
Puralox ScFa-90	26,3	55,8	99,7	8,0

Als Metallprecursoren wurden die in Tabelle 5 dargestellten Substanzen der Fa. Chempur eingesetzt.

Tabelle 5: Verwendete Metallprecursoren der Fa. Chempur

	Formel	Metall	Metallgehalt [%]
Tetrachlorogoldsäure	$\text{HauCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Au	50
Hexachloroplatinsäure	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pt	39,92
Palladiumchlorid	PdCl_2	Pd	59,46

4.1.2 Goldkatalysatoren nach der DP Urea-Methode

Für die Herstellung wird ein temperierbarer Glasreaktor (ca. 500 mL) mit Deckel und Rückflusskühler verwendet. Die Durchmischung erfolgt durch einen Magnetrührer mit teflon- oder glasbeschichtetem Rührkern. 10 g Trägermaterial werden in 300 mL Harnstofflösung, $c(\text{Harnstoff})=0,42 \text{ mol L}^{-1}$, intensiv suspendiert. Die benötigte Menge Gold wird in Form von Tetrachlorogoldsäurelösung, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, sofort zur Suspension gegeben und 20 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff über eine Fritte (Porengröße 4) abgetrennt und mit ca. 500 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Nacht bei 70°C getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch Calcinieren bei 200°C für 2 h erhalten. Der tatsächliche Goldgehalt entspricht bei dieser Herstellungsmethode dem angestrebten.

4.1.3 Goldkatalysatoren nach der DP NaOH-Methode

Der theoretische Goldgehalt beträgt für diese Katalysatoren 1 %. 10 g Trägermaterial werden in 300 mL deionisiertem Wasser suspendiert und auf 80°C temperiert. Der pH-Wert wird mit Natronlauge ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) auf pH 6,5 eingestellt. 20 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäurelösung, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, werden mit 300 mL deionisiertem Wasser verdünnt, auf 80°C temperiert und mit Natronlauge auf pH 6,5 eingestellt. Die Goldsäurelösung wird unter starkem Rühren zur Trägersuspension gegeben und die Mischung für 2 h bei 80°C gerührt. Dabei wird der pH-Wert kontinuierlich kontrolliert und bei pH 6,5 gehalten. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, 100 mL einer Trimagnesiumdicitrat-Lösung (20 g L^{-1} , pH 6,5) zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Suspension über eine Glasfritte der Porosität 4 filtriert. Der feste Katalysatorprecursor wird gründlich mit 500 mL deionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch Calcinieren bei 200°C für 2 h erhalten. Die tatsächlich erhaltenen Goldgehalte der hergestellten Goldkatalysatoren entsprechen nicht der eingesetzten Goldmenge und sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Theoretische und tatsächliche Goldgehalte nach der DP NaOH-Methode

Trägermaterial	Sollgoldgehalt [%]	Tatsächlicher Goldgehalt [%]
Rutil	1	0,16
Aeroxide P25	1	0,88
Hombikat F01	1	0,89

4.1.4 Goldkatalysatoren nach der Incipient-Wetness-Methode

Die benötigte Menge Metall wird in Form von festem Metallprecursor, in dem Volumen deionisiertem Wasser gelöst, das dem Porenvolumen des verwendeten Trägers entspricht. Unter intensiver Vermischung wird die Lösung langsam zum Trägermaterial getropft. Am Ende ist eine einsetzende Feuchtigkeit beim Trägermaterial zu beobachten. Der Precursor wird bei 70°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch Reduktion für 2 h bei 250°C im H₂/N₂-Strom (5 % H₂, 2 L min⁻¹) erhalten. Der tatsächliche Metallgehalt entspricht bei dieser Herstellungsmethode dem angestrebten.

4.1.5 Bimetallkatalysatoren

Für alle Bimetallkatalysatoren wird der Titandioxidträger P25 verwendet.

Au-DP/ Pt-IW: Auf einen uncalcinierten Goldkatalysatorprecursor (1 % Au auf P25), der nach der DP Urea Methode hergestellt ist, wird nach der Incipient-Wetness-Methode 0,1 % Platin in Form von Hexachloroplatinsäure aufgebracht, so dass sich insgesamt ein Metallgehalt von 1,1 % ergibt. Dieser Katalysator wird über Nacht im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch Reduktion für 2 h bei 250°C im H₂/N₂-Strom (5 % H₂, 2 L min⁻¹) erhalten.

Au-Pt-IW: Gold und Platin werden im Gewichtsverhältnis 9:1 als Tetrachlorogoldsäure und Hexachloroplatinsäure nach der Incipient Wetness Methode gleichzeitig auf den Träger aufgebracht. Der Gesamtmetallgehalt beträgt insgesamt 1 %. Der Katalysator wird über Nacht bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch Reduktion für 2 h bei 250 °C im H₂/N₂-Strom (5 % H₂, 2 L min⁻¹) erhalten.

Au-Pt-Imp-(NaBH₄): Gold und Platin werden im Gewichtsverhältnis 9:1 nach der Imprägnierungsmethode hergestellt. 19,8 g Träger werden in 350 mL Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 36 mL Tetrachlorogoldsäure, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, und 10 mL Hexachloroplatinsäure, $\beta(\text{Pt})=2 \text{ g L}^{-1}$, gegeben und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Metalle mit Natriumborhydrid reduziert, indem 0,4 g Natriumborhydrid in 10 mL Wasser gelöst und zur Suspension gegeben werden. Der Katalysator wird abfiltriert, gewaschen und im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Der angestrebte Gesamtmetallgehalt beträgt 1 % (0,9 % Au, 0,1 % Pt). Die Metalle werden quantitativ auf dem Träger abgeschieden.

Au-Pt-Imp-(H₂): Gold und Platin werden im Gewichtsverhältnis 9:1 nach der Imprägnierungsmethode hergestellt. Der angestrebte Gesamtmetallgehalt beträgt 1 %. 19,8 g Träger werden in 350 mL Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 36 mL Tetrachlorogoldsäure, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, und 10 mL Hexachloroplatinsäure, $\beta(\text{Pt})=2 \text{ g L}^{-1}$, gegeben und diese 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Precursor abfiltriert und über Nacht bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die katalytisch aktive Form wird durch

Reduktion für 2 h bei 250 °C im H₂/N₂-Strom (5 % H₂, 2 L min⁻¹) erhalten. Während der Filtration kommt es zum Verlust an Metall, das Filtrat ist gelblich verfärbt.

Der tatsächliche Metallgehalt beträgt 0,52 % (0,45 % Au und 0,07 % Pt)

Au-Pd-Imp-(NaBH₄): Gold und Palladium werden im Gewichtsverhältnis 9:1 nach der Imprägnierungsmethode hergestellt. 9,9 g Träger werden in 180 mL Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden 18 mL Tetrachlorogoldsäure, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, und 2,03 mL Natriumtetrachloropalladat(II), 1,38 wt% Pd, gegeben und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Metalle mit Natriumborhydrid reduziert, indem 0,4 g Natriumborhydrid in 10 mL Wasser gelöst und zur Suspension gegeben werden. Der Katalysator wird abfiltriert, gewaschen und im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Der angestrebte Gesamtmetallgehalt beträgt 1 % (0,9 % Au, 0,1% Pt). Die Metalle werden quantitativ auf dem Träger abgeschieden.

4.1.6 Goldkolloide

500 mL Wasser werden in einem 1000 mL Becherglas vorgelegt. Dazu werden 8,13 mL einer wässrigen Tetrachlorogoldsäure, $\beta(\text{Au})=5 \text{ g L}^{-1}$, gegeben (insgesamt 40 mg Au). Des Weiteren werden 40 mg Stabilisator (Genapol LA 070 bzw. das Oxidationsprodukt „Genapolsäure“) gelöst in einigen mL Wasser zugegeben.

Die Lösung wird wenige Minuten stark gerührt. 22,9 mg NaBH₄ (3-fache molare Menge bezogen auf Au) werden in einigen mL Wasser gelöst und zugegeben. Das dunkelrote Kolloid bildet sich sofort.

4.2 Edukte

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Eduktgruppen verwendet: Glucose, Polyethylenglycole (PEGs) und Fettalkoholethoxylate (Genapole). Eine Übersicht über die Verbindungen ist in Tabelle 7 dargestellt.

Das Polyethylenglykol PEG M 1000 besitzt eine primäre Alkoholfunktion und eine mittlere Molare Masse von 1000 g mol⁻¹. PEG S 2000 weist zwei primäre Alkoholfunktionen auf und eine mittlere Molare Masse von 2000 g mol⁻¹. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser PEGs werden hauptsächlich durch die Hydroxylgruppen und die enthaltenen Ethersauerstoffatome bestimmt.

GENAPOL LA 050 und GENAPOL LA 070 sind Fettalkoholethoxylate und werden wegen ihrer sehr guten oberflächenaktiven Eigenschaften unter anderem als Tensid in Waschmitteln eingesetzt. Diese Verbindungen enthalten neben einer hydrophilen Polyethylenoxidgruppe auch eine hydrophobe Alkylkette.

Die Molare Masse der GENAPOLE ist nicht bekannt, da es sich um ein Produktgemisch aus verschiedenen Polyethylenglycolethern mit unterschiedlichen Kettenlängen handelt. Die genaue Zusammensetzung dieser Substanz wird vom Hersteller nicht angegeben. Deshalb wurde die mittlere Molare Masse der GENAPOLE aus dem Laugenverbrauch von Umsetzungen bestimmt, die laut NMR-Spektrum hochselektiv und mit vollständigem

Umsatz verlief. Die so ermittelte mittlere Molare Masse von GENAPOL LA 050 beträgt 433 g mol^{-1} und von GENAPOL LA 070 500 g mol^{-1} .

Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Edukte

Bezeichnung	Formel	Bemerkung
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	D-Glucose Monohydrat (Fa. Fluka / Fa. Merck)
PEG M 1000	$\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	$n = 22$ (Fa. Clariant)
PEG S 2000	$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	$n = 45$ (Fa. Clariant)
GENAPOL LA 050	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	$n = 5, m = 11/13$ (Fa. Clariant)
GENAPOL LA 070	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	$n = 7, m = 11/13$ (Fa. Clariant)

Reinigung der Edukte Glucose und PEG S 2000:

Zur Entfernung von eventuellen Verunreinigungen wird die Eduktlösung über Aktivkohle (Norit PN 2, Firma Norit) gereinigt. Dazu werden zunächst 60 g Aktivkohle ca. 20 min in 1800 mL heißem Wasser ($>80^\circ\text{C}$) gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle filtriert und so lange mit heißem deionisierten Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit der Waschlösung $<37 \mu\text{S/cm}$ beträgt. Die Aktivkohle wird anschließend bei 80°C für 20 h getrocknet. Zur Reinigung des Edukts werden 5 L Eduktlösung mit 60 g gereinigter Aktivkohle versetzt und 30 min bei 60°C gerührt. Anschließend wird die Aktivkohle durch Filtrieren entfernt.

4.3 Oxidationsreaktoren und Standardreaktionsbedingungen

4.3.1 Rührkessel aus Glas

Die Reaktionen unter Normaldruck werden in einem temperierten 500 mL Glasreaktor durchgeführt. Der Reaktor ist ausgestattet mit einem Titrator (Titroline alpha, Fa. Schott), einer pH-Elektrode (Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo), einem Magnetrührer, einer Begasungsfritte und einem Rückflusskühler. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

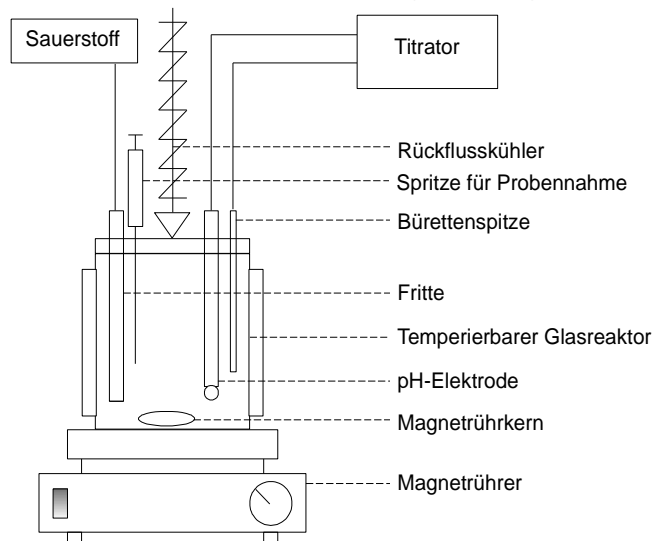


Abbildung 14: Aufbau des Glasreaktors

Das Edukt wird in deionisiertem Wasser gelöst und temperiert. Anschließend wird der Katalysator zugegeben. Der gewünschte pH-Wert wird eingestellt und die Reaktion durch Öffnen des Sauerstoffflusses gestartet. Der pH-Wert wird mit Hilfe des Titrators konstant gehalten. Das dafür verbrauchte Volumen an Natronlauge wird vom Titrator aufgezeichnet. Die Standard-Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Standard-Reaktionsbedingungen bei der Aktivitätsbestimmung im Glasreaktor

Reaktionsbedingung	Einstellung
Temperatur	40°C
pH-Wert	9
Eduktkonzentration	100 mmol L ⁻¹
Titrationmittel	Natriumhydroxidlösung (c=2,5 mol L ⁻¹)
Sauerstoffdurchfluss	500 mL min ⁻¹
Magnetrührerdrehzahl	800 min ⁻¹
Reaktorvolumen	500 mL

4.3.2 Kontinuierliches Rührkesselsystem mit Ultraschallseparator

Aufbau:

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Reaktor ist ausgestattet mit einer pH-Regelung (Titrator Dulcometer PHD, Fa. ProMinent; pH-Elektrode Inlab 412, Fa. Mettler-Toledo), einer Begasungsfritte für die Sauerstoffzufuhr, einem Propellerrührer und einem Temperatursensor. Um den kontinuierlichen Betrieb zu erreichen, muss kontinuierlich Eduktlösung zugepumpt und Reaktionslösung abgepumpt werden.

Das Abpumpen der Reaktionslösung erfolgt kontinuierlich mit einer Schlauchpumpe (Masterflex easy load 7518-00, Fa. Masterflex). Das Zupumpen der bereits auf pH 9 eingestellten Eduktlösung erfolgt über die Zulaufpumpe (Electronic E2001, Fa. ProMinent). Die Regelung der Zulaufmenge erfolgt über eine Füllstandsregelung. Sie besteht aus zwei Elektroden, die in den Reaktor ragen. Eine Elektrode ist sehr tief eingetaucht und reicht immer in die Flüssigkeit des Reaktors. Die zweite Elektrode befindet sich an der Füllstandsoberfläche. Wird nun die Reaktionslösung abgepumpt, berührt die zweite Elektrode die Flüssigkeitsoberfläche nicht mehr. Dadurch wird ein Signal erzeugt, dass die Eduktpumpe einschaltet. Ist genug Eduktlösung zugepumpt, befinden sich beide Elektroden wieder in der Flüssigkeit, das Signal wird unterbrochen und die Eduktpumpe ausgeschaltet.

Die kontinuierlich abgepumpte Reaktionslösung wird durch ein Separationssystem gesogen, um die Katalysatorabtrennung zu erreichen. Die Reaktionslösung durchläuft dabei zunächst den Ultraschallseparator (BioSep, Applikon) und anschließend einen 500 mL Scheidetrichter, bevor sie katalysatorfrei in das Produktgefäß gepumpt wird.

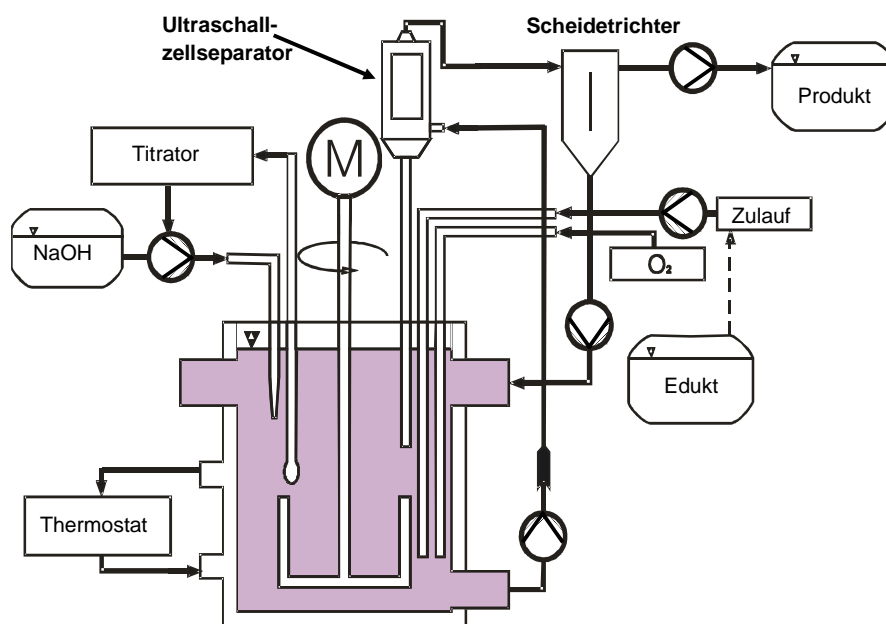


Abbildung 15: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Rührkesselanlage mit Ultraschallseparator

Die Hauptabtrennung des Katalysators erfolgt im Ultraschallseparator. Das Gerät wurde ursprünglich für die Abtrennung von Zellen bei Fermentationen entwickelt. Das Herzstück ist die Resonatorkammer, in der zwischen zwei parallelen Glasplatten, deren Oberfläche piezoelektrisch ist, ein stehendes hochfrequentes Ultraschallfeld erzeugt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Reaktionslösung und der Katalysatorpartikel werden diese in den Knotenebenen des Schallfeldes gesammelt. Die dort gebildeten Konglomerate sinken in Folge der Schwerkraft ab und sammeln sich im unteren Bereich der Kammer. Um den Katalysator zurück in den Reaktor zu schwemmen, ist eine Kreislumpumpe (Masterflex console drive, Cole-Parmer Instruments Company) angeschlossen, die diesen unteren Bereich der Kammer kontinuierlich mit Reaktionslösung aus dem Reaktor spült. Ein Bild der arbeitenden Resonatorkammer ist in Abbildung 16 zusammen mit einem Foto der kontinuierlichen Anlage dargestellt.

Der Ultraschallseparator trennt den Katalysator nicht vollständig ab. Ursache dafür ist, dass das Ultraschallfeld gerätebedingt spätestens nach 15 min für 3 s ausgeschaltet werden muss und neu initialisiert wird. Bei optimierten Bedingungen (7 Watt, 15 min Laufzeit, 3 s Pause) werden bei einem Durchfluss von 400 mL h^{-1} , der dem höchsten Durchfluss der Versuche entspricht, $11,6 \text{ mg h}^{-1}$ pro 1 g Katalysator ausgetragen. Dies entspricht einer Abtrennung von 99 %. Bei Einsatz von 2 g L^{-1} Katalysator wäre jedoch nach 130 h das gesamte Material ausgetragen. Deshalb wurde nach dem Ultraschallseparator ein Scheidetrichter angebracht, in dem sich ausgetragenes Katalysatormaterial absetzen kann. Das sich in der Spitze des Scheidetrichters angesammelnde Katalysatormaterial wird mit einer Membranpumpe (Electronic E2001, Fa. Prominent) zurück in den Reaktor gepumpt. Das Zurückpumpen erfolgt stündlich für 15 s. So kann eine vollständige Abtrennung des

Katalysatormaterials von der Produktlösung gewährleistet werden. Im Schnitt befinden sich ca. 10 % des Katalysators im Separationssystem und ca. 90 % im Reaktor.

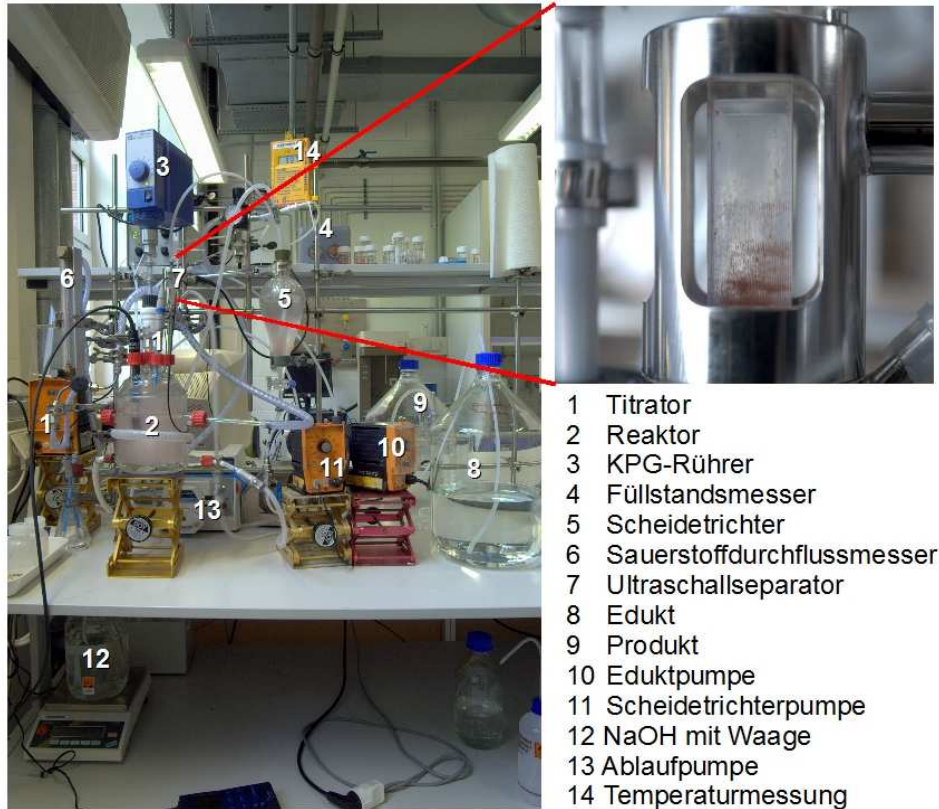


Abbildung 16: Foto der Anlage zur kontinuierlichen Glucoseoxidation mit Vergrößerung der Resonator-kammer des Ultraschallseparators

Der pH-Wert wird während der Glucoseoxidation konstant bei pH 9 gehalten, indem die entstehende Säure mit Natronlauge (16 %) titriert wird. Der NaOH-Verbrauch wird durch eine Waage bestimmt, die den Wert im 5 Minuten Takt an den PC überträgt. Die Reaktionslösung wird im Reaktor mit einem Propellerrührer bei 620 rpm gerührt.

Durch die Zugabe von NaOH- und Glucose-Lösung schwankt der Reaktorinhalt von 750 mL um ca. 2 % und die Temperatur um ca. 1 K, da die Lösungen nicht thermostatisiert sind.

Verweilzeitverhalten:

Zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens pumpen zwei Membranpumpen (Electronic E2001, Fa. Prominent) deionisiertes Wasser in den bzw. aus dem Reaktor. Der Reaktor wird auf 40°C thermostatisiert und ein Reaktorvolumen von 750 mL eingestellt. Die beiden Pumpen wurden so kalibriert, dass eine konstante Durchflussrate und Verweilzeit eingestellt werden kann. Der Durchfluss wird auf 500 mL h⁻¹ eingestellt, was einer Verweilzeit von 90 min entspricht. Als Markierung werden 2 mL NaOH-Lösung (16 %) direkt in den

Reaktor injiziert. Am Auslass misst eine Leitfähigkeitsmesszelle die Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit.

4.3.3 Edelstahlreaktopf bis 10 bar Sauerstoffpartialdruck

Die Reaktionen bei Überdruck werden in einem temperierten 1700 mL Stahlreaktor durchgeführt. Der Reaktor ist ausgestattet mit einem Titrator (Dulcometer PHD, Fa. Prominent), einem Begasungsrührer, einem Thermoelement, einem Probenahmeventil, einem Drucksensor und einem Sauerstoffventil. Die pH-Elektrode ist eine Prozesselektrode SL80 120pH, Fa. Schott. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 dargestellt.



Abbildung 17: Stahlreaktor zur katalytischen Oxidation von Glucose und Alkoholen bei Überdruck

Das Edukt wird in deionisiertem Wasser gelöst und temperiert. Anschließend wird der Katalysator in Wasser suspendiert und zur Eduktlösung gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und der Luftüberstand mit Sauerstoff ausgetauscht. Der gewünschte pH-Wert wird eingestellt und die Reaktion durch Anlegen von Sauerstoffüberdruck und Anstellen des Begasungsrührers gestartet. Der pH-Wert wird mit Natronlauge konstant gehalten. Der Verbrauch wird über eine Waage bestimmt und aufgezeichnet. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die Oxidation von PEGs und Genapolen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen im Stahlreaktor bei der Oxidation von PEGs und Genapolen mit pH-Kontrolle

Reaktionsbedingung	Einstellung
Eduktkonzentration	5 - 80 %
Katalysatormenge	2 - 18 g
Reaktionsansatz	1000 g
pH-Wert	9 - 11
Temperatur	60 - 80°C
Sauerstoffpartialdruck	1,5 - 8 bar
Lauge zur Titration	16 % / 32 % NaOH

Die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die Glucoseoxidation sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen im Stahlreaktor bei der Glucoseoxidation

Reaktionsbedingung	Einstellung
Eduktkonzentration	1 - 57,5 %
Katalysatormenge	0,06 - 2,00 g
Reaktionsansatz	1000 g
pH-Wert	9
Temperatur	20 - 60°C
Sauerstoffpartialdruck	1,5 - 9 bar
Lauge zur Titration	16 % / 32 % NaOH

Einige Versuche bei PEG- und Genapol-Umsetzungen wurden ohne pH-Regelung durchgeführt. Hierbei wurde die gesamte für vollständigen Umsatz benötigte NaOH-Menge vor Reaktionsstart zugegeben (Tabelle 11).

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen im Stahlreaktor für PEGs und Genapole ohne pH-Regelung

Reaktionsbedingung	Einstellung
Eduktkonzentration	5 bzw. 20 % in wässriger Lösung
Katalysator	Gold und Gold-Platin auf Titanoxid P 25
Katalysatormenge	2 – 12 g
Reaktionsansatz	1000 g
Temperatur	80°C
Sauerstoffpartialdruck	8 bar
Lauge zur Titration	16 % / 32 % NaOH

Zur Entfernung von Belägen an der Reaktorinnenwand wurden die Stahlreaktoren mit einer Beizlösung aus 2,5 % Flußsäure und 20 % Salpetersäure 40 min lang bei Raumtemperatur behandelt. Anschließend wurden sie 5 min bei Raumtemperatur mit 15 - 25 %iger Salpetersäure passiviert. Zur Entfernung von eventuell löslichen Eisenrückstän-

den wurde der Reaktor eine Stunde bei 80°C mit einer 1 molaren Kaliumgluconat-Lösung behandelt, die komplexbildend mit Eisenionen reagiert.

4.3.4 Edelstahlautoklav bis 35 bar Sauerstoffpartialdruck

Der verwendete Autoklav besteht aus einem doppelwandigen, thermostatisierbaren Stahlgehäuse mit einem 200 mL Glaseinsatz, der verhindert, dass die Reaktionslösung mit dem Edelstahlgehäuse in Kontakt kommt. Die eingesetzte Reaktionsmasse beträgt 120 g. Anders als im Stahlreaktor wird der Druck nicht konstant gehalten, sondern es wird der Druckabfall während der Reaktion über einen am Computer angeschlossenen Drucksensor beobachtet und als Maß für den Reaktionsfortschritt genutzt.

Die Reaktion im Autoklaven wird abgebrochen, wenn der Druck nicht mehr signifikant sinkt. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Reaktionszeiten.

Die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Eduktkonzentration und Katalysatormenge) werden im Text angegeben. Bei allen Reaktionen wird der Bimetallkatalysator Au-Pt-Imp-(NaBH₄) mit 0,9 % Au und 0,1 % Pt verwendet. Die Rührerdrehzahl beträgt 1000 rpm, der pH-Wert wird nicht überwacht. Die Zugabe der Natronlauge erfolgt auf zwei verschiedene Arten:

- Vollständige Zugabe der für Vollumsatz benötigten Menge Natronlauge vor Reaktionsbeginn.
- Langsames konstantes Zupumpen der für Vollumsatz benötigten Menge Natronlauge über den gesamten Reaktionszeitraum und gleichzeitige Kontrolle des pH-Wertes der gezogenen Proben.

4.4 Analytik

4.4.1 HPLC-Analytik der Glucoseoxidation

Zur HPLC-Anlage gehören eine Pumpe „LC 10 AT Vp“, ein Autosampler „SIL-10 AV“, ein UV-Detektor „SPD-10 AV“, ein Brechungsindex-Detektor „RID-6A“ (alle Fa. Shimadzu), ein Solvent Saver „Modell 2909“ (Fa. VICI Jour Research) und ein Säulenofen (Fa. Techlab). Die Steuerung erfolgt mittels PC über das Programm „LC 10“ (Fa. Shimadzu). Zwei verschiedene HPLC-Säulen der Fa. Phenomenex wurden eingesetzt. Beide Säulen sind für die Analytik der Glucoseoxidation geeignet. Die „Luna Amino 5 µm“ hat jedoch nur eine Haltbarkeit von ca. 4 - 6 Wochen und muss dann wegen starken Druckanstiegs ausgetauscht werden. Die Bedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: HPLC-Säulen für die Analytik der Zuckeroxidation

HPLC-Säule	Laufmittel	T (Säule) [°C]	Flussrate [mL/min]
Luna Amino 5µm	20 mM Phosphorsäure	60	0,75
Wathmann Partisil 10 µ SAX	20 mM Phosphorsäure	60	1,0

Tabelle 13 listet die verwendeten Standards, ihre Konzentration und den Detektor, der für die Auswertung verwendet wurde, auf.

Tabelle 13: Verwendete Standards

Substanz	Konzentration [mmol L ⁻¹]	Detektor
Glucose	5	RI
Gluconsäure	5	UV
5-Keto- Gluconsäure	1	UV
Glucuronsäure	1	UV
2-Keto- Gluconsäure	1	UV
Glucarsäure	1	UV

Abbildung 18 zeigt Beispielchromatogramme der Standards im RI- und UV-Detektor bei der Verwendung der HPLC-Säule „Luna Amino 5µm“.

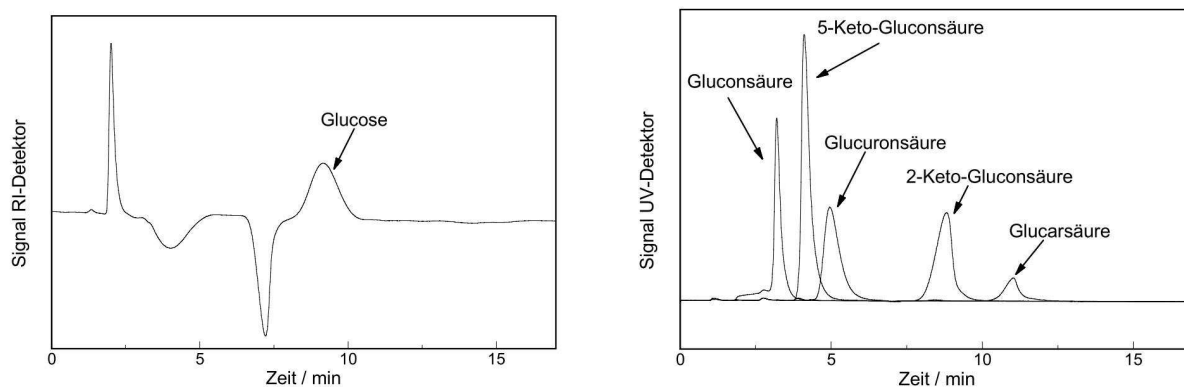


Abbildung 18: HPLC-Chromatogramme der Standards mit „Luna Amino 5 µm“

Abbildung 19 zeigt Beispielchromatogramme der Standards im RI- und UV-Detektor bei der Verwendung der HPLC-Säule „Wathmann Partisil 10 µ SAX“.

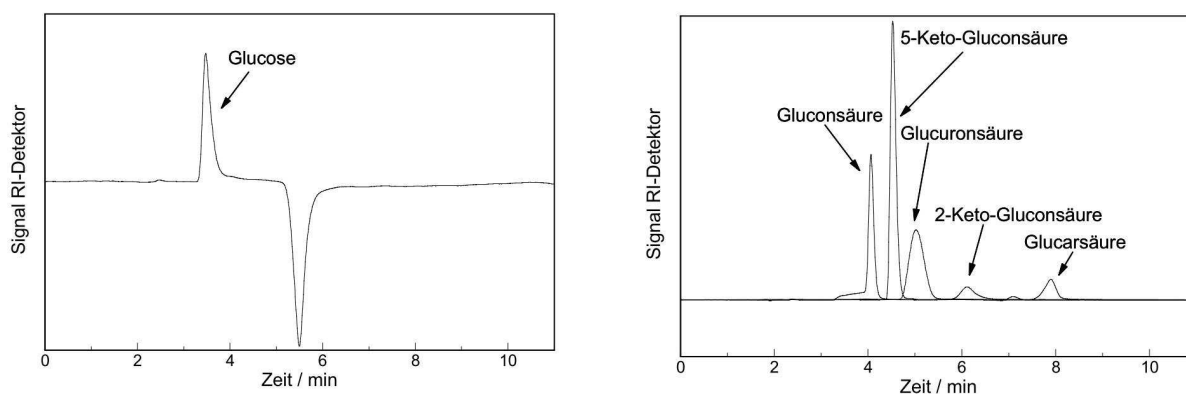


Abbildung 19: HPLC-Chromatogramme der Standards mit „Wathmann Partisil 10 µ SAX“

Guluronsäure als mögliches Nebenprodukt der Glucoseoxidation ist nicht als käuflicher Standard zu erwerben und auch eine Synthese ist nicht bekannt. Im Bereich der Glucuronsäure taucht bei einigen Reaktionen mit Nebenprodukten ein weiterer Peak auf, der jedoch nicht vollständig von der Glucuronsäure getrennt wird. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit wird vermutet, dass es sich hierbei um Guluronsäure handelt. Die Auswertung dieses Peaks erfolgte analog zur Peakfläche der Glucuronsäure.

4.4.2 HPLC-Analytik der Polyethylenglycol-Oxidation

Eine Analytik der Reaktanden ist nur für die Edukte PEG M 1000 und PEG S 2000 möglich, nicht für die Genapole LA 050 und LA 070. Das HPLC-System ist analog zum HPLC-System für die Glucoseoxidation aufgebaut, jedoch ohne UV-Detektor. Als Säule wird BIO-RAD HPLC Column HPX 87 H verwendet. Die HPLC-Bedingungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: HPLC-Bedingungen für die Analytik der PEG Oxidationen

HPLC-Säule:	BIO-RAD HPLC Column HPX 87 H
Säulentemperatur:	60°C
HPLC-Laufmittel:	5 mmol/L H ₂ SO ₄
Flussrate:	0,6 mL/min
Detektor:	RI

Abbildung 20 zeigt die HPLC Chromatogramme einer PEG M 1000 Oxidation.

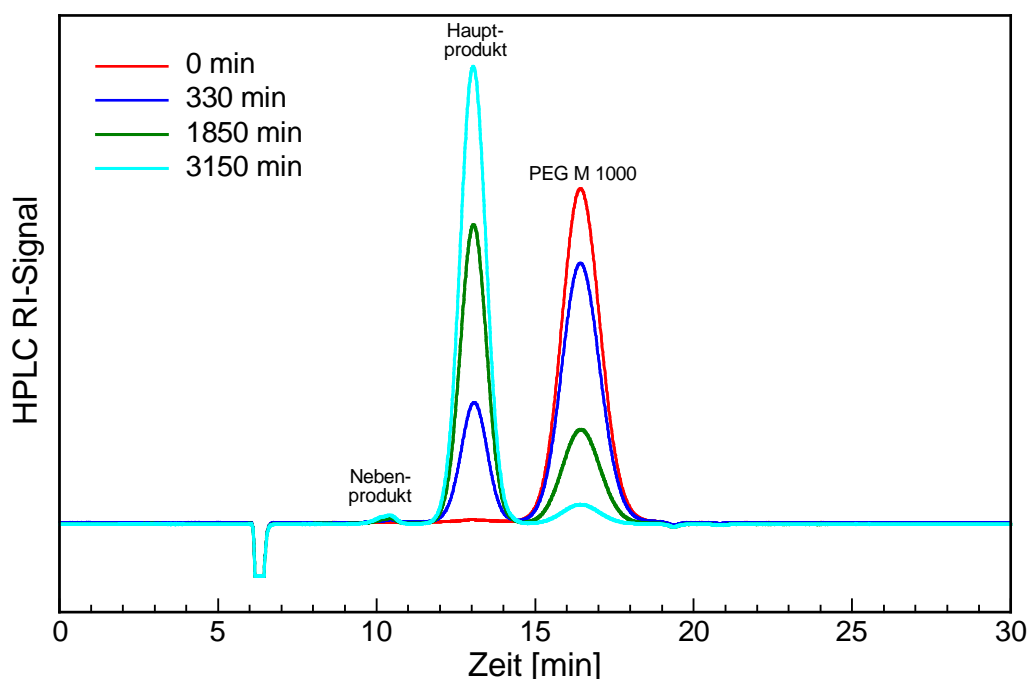


Abbildung 20: HPLC Chromatogramme (RI-Detektor) der Reaktionslösung einer PEG M 1000 Oxidation mit einem Au-Al₂O₃-Katalysator nach verschiedenen Reaktionszeiten

Dargestellt sind die Chromatogramme zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten. Zum Zeitpunkt 0 wurde die Reaktion gestartet, und es ist nur Edukt im Reaktionsgemisch zu finden. Mit fortschreitender Reaktion ist auch das Hauptprodukt, die korrespondierende Carbonsäure, zu sehen. Das Edukt PEG M 1000 eluiert nach 16,44 min, das Hauptprodukt nach 13,04 min. Deutlich ist die Abnahme des Eduktes und Zunahme des Hauptproduktes zu erkennen. Bei hohen Umsätzen scheint es zur Bildung eines Nebenprodukts zu kommen, dessen Retentionszeit 10,41 min beträgt. Die Fläche des Nebenprodukts betrug im Vergleich zum Hauptprodukt bei Abbruch der Reaktionen <3 %. Zusätzlich tritt zwischen 6,1 und 6,7 min ein negativer Lösungsmittelpeak (Wasser) auf.

Abbildung 21 zeigt die HPLC Chromatogramme der Reaktionslösung nach verschiedenen Reaktionszeiten bei der PEG S 2000 Oxidation. Das Edukt weist laut HPLC eine sehr hohe Reinheit auf. Das Edukt PEG S 2000 retendiert nach 13,8 min, die Monosäure nach 11,4 min und die Disäure nach 9,8 min.

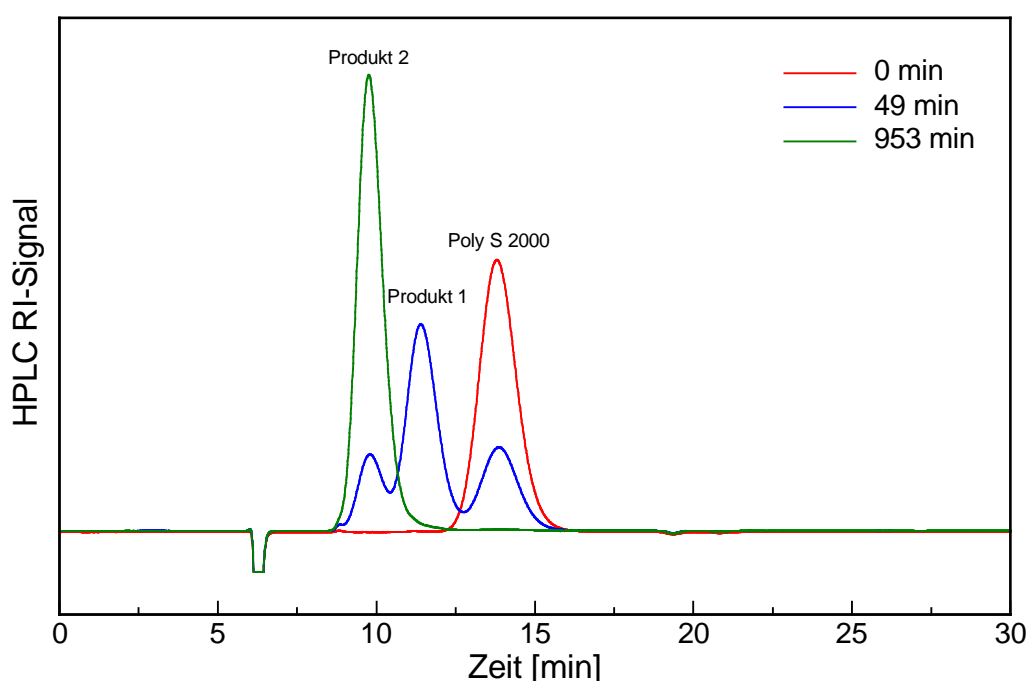


Abbildung 21: HPLC Chromatogramme (RI-Detektor) der Reaktionslösung der Oxidation von PEG S 2000 mit einem Au-P25-Katalysator nach verschiedenen Reaktionszeiten

Die Endprobe nach 953 min enthält nur ein Produkt. Aus dem HPLC-Chromatogramm nach 49 min wird ersichtlich, dass ein Zwischenprodukt entstanden ist: die Monosäure. Dies wird durch NMR-Daten dieser Lösungen bestätigt. Edukt, Mono- und Disäure liegen zeitweilig gemeinsam in der Reaktionslösung vor.

4.4.3 Auswertung der Konzentrations-Zeit-Diagramme

Aus den Konzentrations-Zeit-Diagrammen bzw. Umsatz-Zeit-Diagrammen der Reaktionsverläufe kann die Aktivität a , die spezifische Aktivität a_{spez} und der Umsatz U bestimmt werden. Bei Selektivitäten >99 % können die Konzentrations-Zeit-Diagramme direkt aus

dem Laugenverbrauch erstellt werden. Die Berechnungen der Größen sind in Formel (4-1) bis (4-4) angegeben.

Aktivität:
$$a = \frac{\Delta n_{\text{Edukt}}}{m_{\text{Kat}} \cdot \Delta t} \quad (4-1)$$

Spezifische Aktivität:
$$a_{\text{spez}} = \frac{\Delta n_{\text{Edukt}}}{m_{\text{Metall}} \cdot \Delta t} \quad (4-2)$$

Umsatz [%]:
$$U = \frac{n_{\text{Edukt}} \cdot 100}{n_{\text{s,Edukt}}} \quad (4-3)$$

Selektivität [%]:
$$S_P = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{s,Edukt}} - n_{\text{Edukt}}} \cdot \frac{|v_{\text{Edukt}}|}{|v_{\text{Produkt}}|} \cdot 100 \quad (4-4)$$

n_{Edukt} : umgesetzte Stoffmenge Edukt

$n_{\text{s,Edukt}}$: eingesetzte Stoffmenge Edukt

n_{Produkt} : erhaltene Stoffmenge Produkt

Δt : Zeitraum

n_p : erhaltene Stoffmenge des Produktes P

m_{Kat} : eingesetzte Katalysatormenge

m_{Metall} : Menge Metall der eingesetzten Katalysatormenge

v : stöchiometrischer Faktor

Wenn nicht anders erwähnt, bezieht sich die Selektivität in dieser Arbeit auf die korrespondierende Carbonsäure der Edukte. Um die Katalysatoren optimal miteinander vergleichen zu können, wird die spezifische Aktivität ermittelt, d.h. die Aktivität wird auf den eingesetzten Metallgehalt bezogen.

In der Glucoseoxidation treten im absatzweisen Betrieb zu Beginn der Reaktion häufig sogenannte Formierungsphasen auf, die unterschiedlich ausgeprägt sein können (Abbildung 22). Die Aktivität steigt im Verlauf der Reaktion stark an, bevor sie am Ende wieder abnimmt. Deshalb wird zum Vergleich der Katalysatoren in der absatzweisen Glucoseoxidation die *maximale* spezifische Aktivität verwendet.

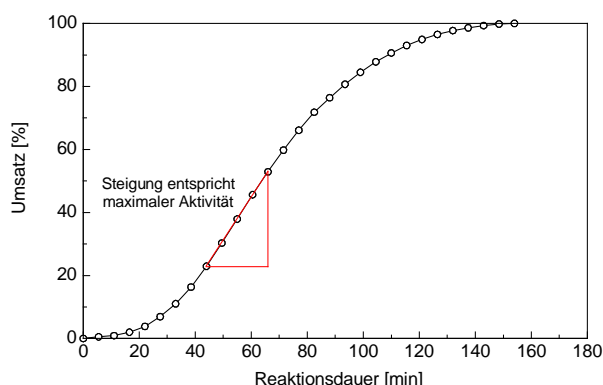


Abbildung 22: Beispiel der Aktivitätsbestimmung in der Glucoseoxidation (20 % Glucose, 1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 40°C, 9 bar Sauerstoffpartialdruck)

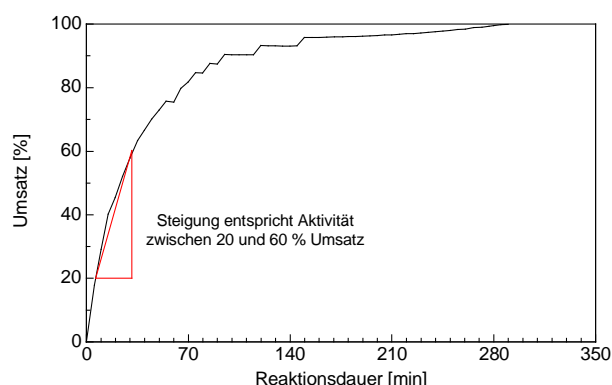


Abbildung 23: Beispiel der Aktivitätsbestimmung in der Alkoholoxidation (5 % PEG S 2000, 4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄), pH 11, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Bei der Oxidation der primären Alkoholfunktionen von PEGs und Genapolen tritt keine Formierungsphase auf. Die Reaktion wird zu Ende jedoch sehr langsam. Um hier eine gut vergleichbare Basis zu erhalten, wurde bei diesen Reaktionen die spezifische Aktivität zwischen 20 und 60 % Umsatz ermittelt (Abbildung 23). Ausnahmen, bei denen 60 % Umsatz nicht erreicht wurden, sind im Text angegeben.

4.4.4 TPR

Bei der Herstellung der Metallkatalysatoren werden Verbindungen des Metalls, das in oxidierter Form vorliegt, auf den Träger aufgebracht. Die Reduzierbarkeit dieser Precursoren wird mittels Temperature Programmed Reduction (TPR) charakterisiert. Die TPR Messungen erfolgen mit der Chemisorptionsanlage „Micromeritics TPR/TPD 2900“.

500-1000 mg des Katalysators werden in ein Quarzprobenrohr eingewogen. Hinter der Probe im Probenrohr befindet sich NaOH, das Chlorwasserstoff abfängt, welches aus den Metallchloriden entsteht. Dahinter befindet sich eine Kühlfalle, die durch eine Kältemischung aus 2-Propanol und flüssigen Stickstoff auf ca. -60°C abgekühlt wird, um bei der Reduktion entstehendes Wasser abzufangen. Als Carriergas, und damit als Reduktionsgas, dienen 5 % Wasserstoff in Argon. Die Probe wird mit einer Heizrate von 10 K/min bis auf 670°C erwärmt. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Carriergases wird aufgezeichnet. Die Ventile werden auf 110°C, der Detektor auf 130°C geheizt.

4.4.5 ICP

Die Metallgehalte der Katalysatoren und der Reaktionslösungen werden durch Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-AES) bestimmt.

Die Reaktionslösungen werden auf Gold und Titan bzw. Aluminium und bei Verwendung von Bimetallkatalysatoren auch auf Platin bzw. Palladium untersucht, um eventuelles Leaching nachweisen zu können.

Zur Überprüfung der Metallgehalte der hergestellten Katalysatoren werden diese zunächst mit einer Flusssäure-Königswasser-Mischung in der Mikrowelle (Mikrowelle „MLS-1200 MEGA ETHOS“, Fa. MLS) aufgeschlossen. Dazu werden ca. 400 mg des Katalysators mit 9 mL konzentrierter Salzsäure, 3 mL konzentrierter Salpetersäure und 10 mL 40 %iger Flusssäure versetzt. Nach Mikrowellenbehandlung entsprechend des in Tabelle 15 beschriebenen Programms liegen alle Komponenten des Katalysators gelöst vor.

Tabelle 15: Mikrowellenprogramm für Katalysatoraufschlüsse

Leistung in Watt	Dauer [min]
250	8
600	5
450	3
350	4

Nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden diese in PP-Kunststoffkolben überführt und mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösungen dürfen nach dem Aufschluss keine Feststoffrückstände enthalten und können dann mit ICP/AES auf ihren Metallgehalt untersucht werden.

Tabelle 16: ICP-Standardlösungen und verwendete Wellenlängen

ICP-Standardlösungen	Konzentration [mg L^{-1}]	Wellenlänge [nm]
CertiPUR Gold	1 – 50	267,595 und 242,795
CertiPUR Titan	1 – 50	336,121
CertiPUR Aluminium	1 – 50	309,271
CertiPUR Platin	1 – 50	214,424
CertiPUR Palladium	1 – 50	340,458

Die Metallgehalte werden mit der ICP-AES-Gerät („GBC Integra XM“, Fa. GBC) bestimmt. Die Kalibrierung erfolgt mit ICP-Standardlösungen der Elemente Gold, Titan, Aluminium, Platin und Palladium in mindestens 5 verschiedenen Konzentrationen bei charakteristischen Wellenlängen. In Tabelle 16 sind die verwendeten Konzentrationen und Wellenlängen zusammengestellt.

4.4.6 Untersuchung des Metalleachings

Zur Untersuchung des Edukteinflusses auf das Metalleaching bei Genapolumsetzungen werden bei pH 11 0,1 g Goldkatalysator Au P 25 DP Urea in 10 mL Eduktlösung unterschiedlicher Konzentration suspendiert und 20 h bei 80°C gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 50 mL aufgefüllt und das Katalysatormaterial durch zentrifugieren (3 mal 20 min bei 8500 min^{-1}) abgetrennt. Der Goldgehalt des Überstands wird bestimmt.

Neben den Blindversuchen wurde weiterhin der Gold-, Platin-, Aluminium- bzw. Titangehalt aus den Überständen verschiedener Reaktionslösungen der Genapol- und der PEG-Oxidationen mittels ICP bestimmt.

4.4.7 Weitere Messmethoden

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop CM20 STWIN (LaB₆) bei 200 kV Beschleunigungsspannung am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin, durchgeführt.

Die NMR-Spektren (¹H-NMR und ¹³C-NMR) ausgewählter Reaktionslösungen wurden von der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Burgkirchen, aufgenommen.

5 Oxidation von Glucose an Goldkatalysatoren

5.1 Oxidation von Glucose an Gold-Screeningkatalysatoren

Die Aldehydfunktion der Glucose kann an geträgerten Goldkatalysatoren selektiv zur Gluconsäure oxidiert werden [7-9,94,111]. Verschiedene Trägermaterialien, wie Titandioxid [111], Aluminiumoxid [7] und Aktivkohle [9,10] werden als geeignet beschrieben.

Im Folgenden werden verschiedene selbst hergestellte Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation getestet. Drei verschiedene Titandioxidträgermaterialien (Hombikat F01, Rutil, P25) und ein Aluminiumoxid (KR-90) kommen zur Anwendung. Als Herstellungsmethoden dienen DP Urea, DP NaOH und IW. Zum Vergleich werden zusätzlich kommerzielle Goldkatalysatoren von MINTEK und World Gold Council (WGC) eingesetzt, bei denen als Trägermaterialien Aktivkohle, Titandioxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid verwendet wurden. Die Reaktionen werden unter Sauerstoffbegasung bei 40°C und pH 9 im Glasreaktor durchgeführt. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren, Mengen, Goldbeladungen und maximalen, spezifischen Aktivitäten gibt Tabelle 17.

Tabelle 17: Au-Katalysatorscreening für die Glucoseoxidation unter Standardbedingungen (40°C, pH 9, 100 mmol L⁻¹ Glucose)

Katalysator	Au _{Ziel} [%]	Au [%]	m (Kat) [g]	a _{Au} [mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	S [%]	TPR _{max} [°C]
Homb IW	1,0	1,0	0,10	90	100	117
Homb DP Urea	1,0	1,0	0,10	150	100	103
Homb DP NaOH	1,0	0,9	0,10	146	100	85
Rutil IW	1,0	1,0	0,05	340	100	170/ 193
Rutil DP Urea	1,0	1,0	0,04	1363	100	124/ 159
Rutil DP NaOH	1,0	0,16	0,10	1250	97	103
P25 IW	1,0	1,0	0,40	186	100	108
P25 DP Urea	1,0	1,0	0,10	160	100	82
P25 DP NaOH	1,0	0,9	0,10	170	100	52
KR90 DP Urea	1,0	1,0	0,03	667	100	156
KR90 IW	0,3	0,3	0,03	2370	100	230
Au-TiO ₂ (WGC)	-	1,5	0,08	156	100	-
Au-C (WGC)	-	0,8	0,10	263	100	-
Au-TiO ₂ (Mintek)	-	1,0	0,03	719	100	-
Au-ZnO (Mintek)	-	1,0	0,50	435	100	-
Au-Al ₂ O ₃ (Mintek)	-	0,8	0,10	219	100	-

Die beiden Titandioxidträgermaterialien Hombikat und P25 sind für Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation aufgrund der niedrigen Aktivitäten offensichtlich ungeeignet. Die geringste Aktivität zeigen die Goldkatalysatoren auf dem reinen Anatasträgermaterial Hombikat mit einer spezifischen Aktivität $\leq 150 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ bei allen Herstellungsmethoden. Goldkatalysatoren auf P25, das zu 80 % aus Anatas und 20 % Rutil besteht, zeigen mit 160 bis 186 $\text{mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ eine etwas höhere Aktivität als die Hombikat-Katalysatoren. Die Aktivitäten aller drei Herstellungsmethoden liegen im gleichen Größenbereich.

Die auf Rutil präparierten Goldkatalysatoren zeigen eine deutlich höhere Aktivität. Besonders die DP-Katalysatoren sind mit 1363 (DP Urea) und 1250 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ (DP NaOH) sehr aktiv. Somit scheint Rutil die Modifikation des Titandioxids zu sein, die für die Präparation von Goldkatalysatoren für die Glucoseoxidation am geeignetsten ist.

Ein ebenfalls sehr aktiver Goldkatalysator (1 % Au) mit 667 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ entsteht bei der Herstellung nach der DP-Urea-Methode auf Aluminiumoxid KR-90. Im Vergleich dazu weist der ebenfalls auf Aluminiumoxid geträgerte, käufliche Goldkatalysator von Mintek nur etwa ein Drittel der Aktivität auf. Die Herstellungsmethode dieses Katalysators, wie auch die Modifikation des Aluminiumoxids, sind nicht bekannt.

Von den kommerziell erhältlichen Katalysatoren weisen noch der titandioxidgeträgerte ($719 \text{ mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$) und der zinkoxidgeträgerte ($435 \text{ mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$) Goldkatalysator von Mintek eine gute Aktivität auf. Sowohl der titandioxid- als auch kohlenstoffgeträgerte Katalysator von WGC zeigen nur eine mäßige Aktivität. Die Versuche zeigen, dass folgende Faktoren auf die Aktivität der Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation einen großen Einfluss haben:

- Art des Trägermaterials
- Modifikation des Trägermaterials
- Herstellungsmethode

Zur Charakterisierung der titandioxidgeträgerten Katalysatoren wurden von unreduzierten Katalysatoren TPR-Profile aufgenommen. Abbildung 24 bis 26 zeigen sowohl die TPR-Profile für die Katalysatoren auf dem jeweiligen Titanoxidträgermaterial als auch das TPR-Profil des reinen Trägermaterials. Das Detektorsignal ist für die bessere Vergleichbarkeit entsprechend des tatsächlichen Goldgehalts des Katalysators normiert.

Auffällig ist, dass sowohl das reine Rutilträgermaterial bei 570°C als auch das Anatas-trägermaterial im Bereich 420 - 540°C eine Reduktion zeigen. Das Anatas-Rutil-Mischtitanoxid P25 zeigt hingegen fast keinen Reduktionspeak. TiO_2 ist mit Wasserstoff teilreduzierbar [112] und das Auftreten dieser Reduktionspeaks daher nicht überraschend. Bei P25 scheint das Trägermaterial vom Hersteller jedoch so behandelt, dass vermutlich bereits teilreduziertes Titandioxid TiO_{2-x} vorliegt und somit kein Reduktionspeak beim reinen Trägermaterial auftritt. Die bei Rutil und Hombikat auftretenden Trägerreduktionspeaks werden nach dem Auftragen der Goldkomponente zu geringeren Temperaturen verschoben, d. h. die Teilreduktion wird erleichtert.

Bei Hombikat ist der Trägermaterialreduktionspeak für alle drei Herstellungsmethoden um ca. 200 K reduziert, die Peakform ist jedoch stark unterschiedlich. Bei Rutil ist diese Änderung nicht ganz so stark mit ca. 50 K beim DP Urea Katalysator und ca. 100 K beim IW Katalysator. Beim DP NaOH Katalysator ist dieser ausgeprägte Teilreduktionspeak jedoch verschwunden, auch der Goldreduktionspeak ist kaum vorhanden. Bei allen anderen Katalysatoren war die Farbe vor der Reduktion gelblich, danach rosa-violett. Bei dem DP NaOH Katalysator auf Rutil war die Farbe vor Reduktion bereits rosa-violett und vertiefte sich nur durch die TPR-Messung. Das bedeutet, dass bereits ein großer Teil des Goldes in reduzierter Form vorlag. Dies tritt auch bei der Verwendung von Aluminiumoxid als

Trägermaterial in Kombination mit der DP NaOH-Methode auf [113]. Mögliche Ursache könnte das während der Herstellung verwendete Magnesiumcitrat sein, dass für Gold(III)-Verbindungen als Reduktionsmittel bekannt ist [114,115]. Bei den hier verwendeten Titan-dioxidträgern tritt dies aber ausschließlich bei der Rutil-Modifikation auf, die eine frühzeitige Reduktion schon während der Präparation zu begünstigen scheint. Die Veränderung der Teilreduzierbarkeit der Titanoxide ist auf den Einfluss der Goldpartikel auf das Trägermaterial zurückzuführen. In der Literatur ist Gold als geeigneter Katalysator für die Reduktion reduzierbarer Trägermaterialien (TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3) beschrieben [23,116]. Die Reduktion wird hervorgerufen durch Wasserstoff-Spillover oder Änderungen der chemischen Eigenschaften des Trägermaterials.

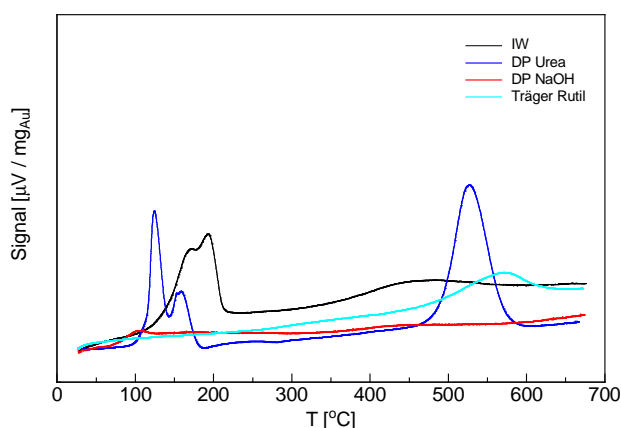


Abbildung 24: TPR-Profile der Au-Rutil-Katalysatoren

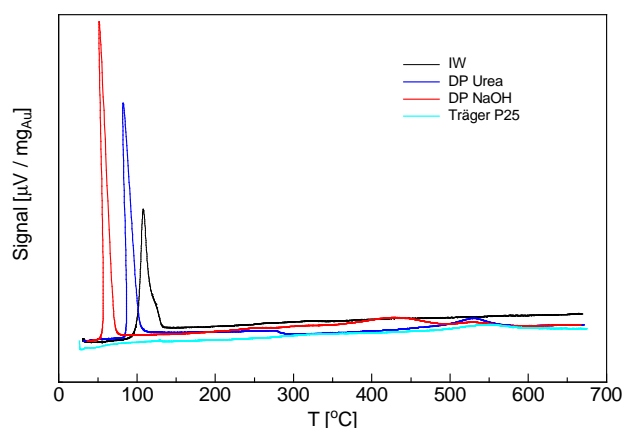


Abbildung 25: TPR-Profile der Au-P25-Katalysatoren

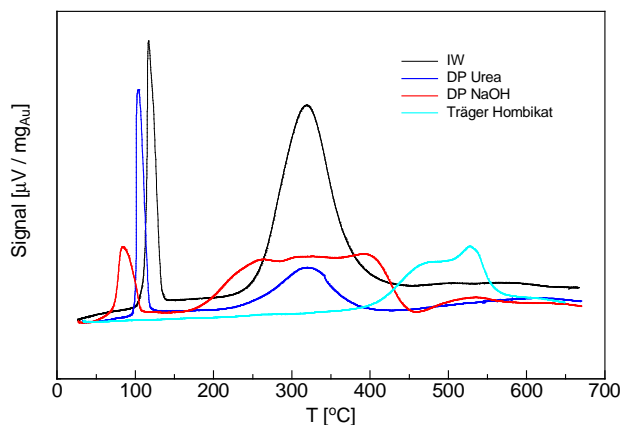


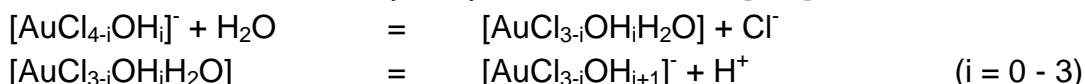
Abbildung 26: TPR-Profile der Au-Hombikat (Anatas)-Katalysatoren

Für die unterschiedlichen Herstellungsmethoden ergibt sich auf allen Trägermaterialien die gleiche Reihenfolge der Reduktionstemperaturen:

$$T(\text{IW}) > T(\text{DP Urea}) > T(\text{DP NaOH})$$

Das bedeutet, dass je nach Herstellungsmethode unterschiedliche Goldverbindungen als Precursor gebildet werden. Als Ausgangssubstanz wird bei allen drei Herstellungsmethoden Tetrachlorogoldsäure verwendet, die eine starke Säure darstellt und in Wasser

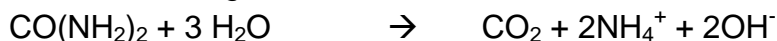
hydrolysiert. Wegen der Hydrolyse entstehen je nach pH-Wert anionische Komplexe, die sowohl Chlorid- als auch Hydroxyd-Ionen enthalten [117]:



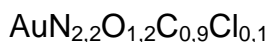
Je höher der pH-Wert und je niedriger die Chloridkonzentration, desto mehr Chloroliganden werden durch Hydroxyliganden ersetzt. Bei der DP NaOH-Methode liegt der pH-Wert mit 6,5 etwas oberhalb des PZC von Titandioxid. In diesem Fall bilden sich Oberflächenkomplexe nach folgender Gleichung [46,118]:



Bei der DP Urea-Methode werden durch das Erhitzen des Harnstoffs Kohlendioxid und Ammoniak frei gesetzt, welcher dann im Wasser basisch reagiert:



Anhand des pH-Wertes wäre auch hier ein ähnlicher Oberflächenkomplex wie bei der DP NaOH-Methode zu erwarten. Ammoniak bildet jedoch mit Goldionen schwerlösliche Aminogoldkomplexe [119,120]. Die chemische Zusammensetzung der Goldkomponente nach der DP-Urea-Herstellungsmethode wurde als folgende gefunden [118]:



Bei beiden DP-Methoden entsteht bereits durch Erhitzen des Precursors (Calcinieren) der aktive Goldkatalysator, wodurch kein zusätzliches Reduktionsmittel, wie z. B. Wasserstoff nötig ist. Dabei entsteht während des Trocknens das metastabile Goldoxid Au_2O_3 , dass sich dann bei bereits 433 K zu Gold und Sauerstoff zersetzt [112].

Bei der IW-Methode werden nur geringe Mengen Wasser und keine basischen Zusatzstoffe verwendet. Daher ist noch ein hoher Anteil Chloroliganden am Gold gebunden. Durch das Chlorid ist eine Aktivierung durch Calcinieren deutlich erschwert [121-123] und muss deshalb durch ein zusätzliches Reduktionsmittel erfolgen. Bei diesen Katalysatoren erfolgt die Reduktion durch Wasserstoff.

Die Reihenfolge der Reduktionstemperaturen der verschiedenen Herstellungsmethoden gibt also einen Hinweis auf die Reihenfolge der Reduzierbarkeit der Goldspezies:

Chloroverbindungen < Aminoverbindungen < Hydroxylverbindungen

Beim Vergleich der Trägermaterialien (Abbildung 27-29) fällt auf, dass unabhängig von der Herstellungsmethode die Reduktionstemperaturen wie folgt verlaufen:



Da P25 ein Rutil-Anatas-Gemisch ist, wäre zu erwarten gewesen, dass es sich mit den Temperaturen zwischen den beiden Reinmodifikationen finden müsste. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Ursache könnte der fehlende Reduktionspeak beim P25 sein,

der ein Hinweis darauf ist, dass das TiO_2 im P25 bereits teilreduziert vorliegt und so zu einer Verringerung der Reduktionsenergie der Goldverbindungen führt. Bei den Rutilkatalysatoren DP Urea und IW fällt außerdem auf, dass im Gegensatz zu allen anderen Katalysatoren zwei Reduktionsmaxima auftreten. Das bedeutet, dass hier entweder die Reduktion über zwei Oxidationsstufen (I und III) stattfindet [124] oder zwei sehr verschiedene Goldpartikelgrößen vorliegen, wobei die größeren Partikel eine höhere Reduktionstemperatur aufweisen würden als die kleinen [125].

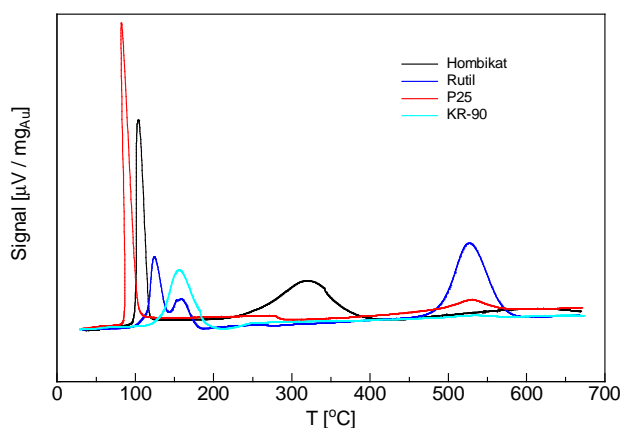


Abbildung 27: TPR-Profile der DP Urea Katalysatoren

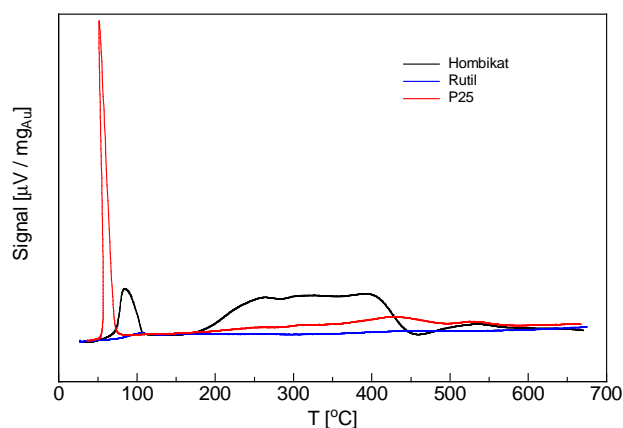


Abbildung 28: TPR-Profile der DP NaOH Katalysatoren

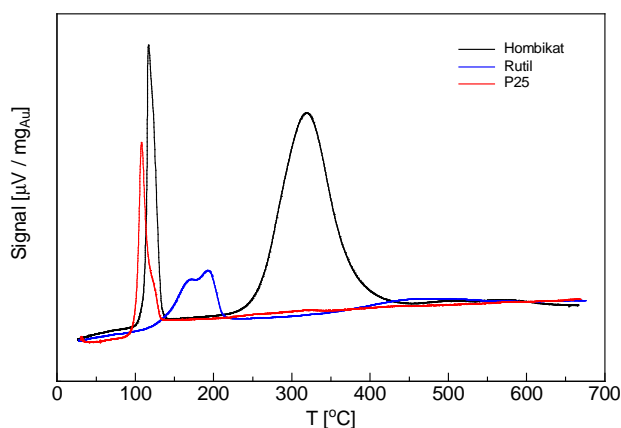


Abbildung 29: TPR-Profile der IW-Katalysatoren

Aus der Reihenfolge der Reduktionstemperaturen kann jedoch nicht auf die Reihenfolge der Aktivität in der Glucoseoxidation geschlossen werden, die beträgt:

$$a(\text{Homb}) < a(\text{P25}) \ll a(\text{Rutil})$$

5.2 Glucoseoxidation im Edelstahldruckreaktor

Die Versuche im Edelstahldruckreaktor wurden dazu verwendet, Erkenntnisse über die Kinetik der goldkatalysierten Glucoseoxidation zu erlangen. Dabei wurde ein deutlich größerer Sauerstoffpartialdruck- und Glucosekonzentrationsbereich untersucht als in bisherigen Studien [8,126,127].

5.2.1 Vermeidung von Stofftransporteinflüssen

Um die Reaktionskinetik untersuchen zu können, ist es notwendig, äußere und innere Stofftransporteinflüsse zu minimieren. Um die Limitierung durch Filmdiffusion auszuschließen, wurde die Abhängigkeit der Aktivität von der Rührerdrehzahl untersucht (Abbildung 30).

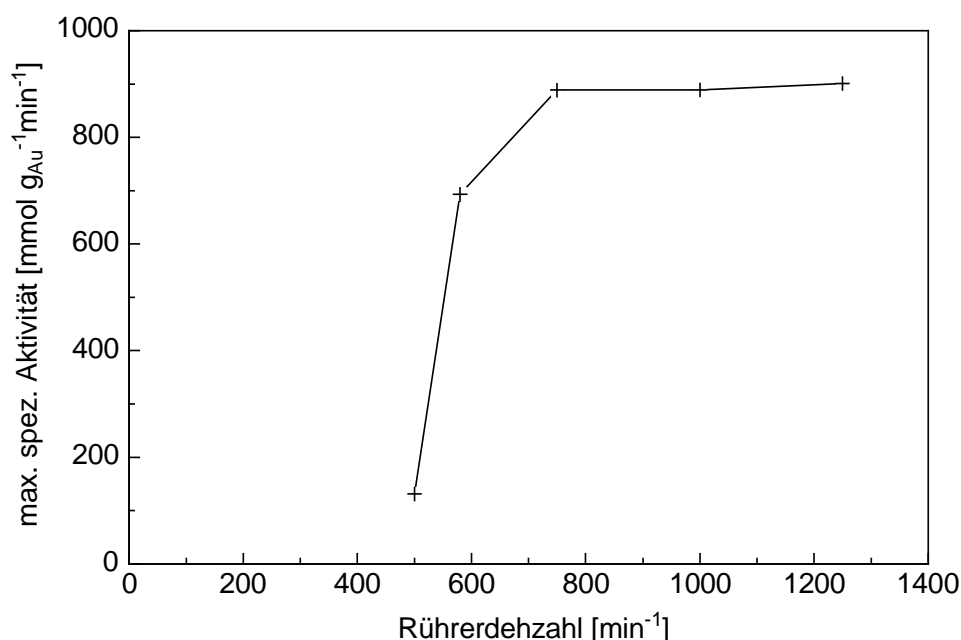


Abbildung 30: Abhängigkeit der max. spez. Aktivität von der Rührerdrehzahl (2 % Edukt, 0,2 g 1 % Au DP Urea, pH 9, 1,5 bar Sauerstoffpartialdruck, 40°C)

Bei diesen Versuchen wurden 200 mg Goldkatalysator mit einer Beladung von 1 % auf Aluminiumoxid (KR 90) verwendet, der nach der DP Urea Methode hergestellt wurde. Mit steigender Drehzahl steigt die Aktivität zunächst stark an. Ab 750 min^{-1} ist die Aktivität jedoch konstant. Das bedeutet, bei einer Rührerdrehzahl oberhalb 750 min^{-1} ist die Filmgrenzschicht am Katalysator und an den Gasblasen so gering, dass die Filmdiffusion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist. Für nachfolgende Versuche wurde eine Rührerdrehzahl von 1000 min^{-1} verwendet.

Bei einer Erhöhung der Katalysatormenge wird die Anzahl aktiver Zentren erhöht. Dadurch kann proportional mehr Edukt umgesetzt werden. Ab einer bestimmten Katalysatormenge ist die Erhöhung der Reaktionsrate jedoch nicht mehr proportional, da mindestens ein Edukt nicht mehr ausreichend für die Reaktion nachgeliefert wird, d. h. eine Stofftransportlimitierung auftritt. Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsrate (Aktivität) von

der Katalysatormenge. Bei diesen Versuchen wurde ein Goldkatalysator mit einer Beladung von 0,3 % auf Aluminiumoxid (KR 90) verwendet, der nach der DP Urea Methode hergestellt wurde. Wie erwartet, steigt mit zunehmender Katalysatormenge die Aktivität zunächst linear an. Bei mehr als 1200 mg weist die Kurve jedoch einen leichten Knick auf. Ab dieser Menge tritt eine Stofftransportlimitierung eines Edukts auf. Bei der Glucoseoxidation ist im untersuchten Konzentrationsbereich die Glucosekonzentration immer deutlich höher als die Sauerstoffkonzentration, z. B. bei 20 % Glucose und 9 bar Sauerstoffpartialdruck ca. 160 mal höher als die Sauerstoffkonzentration. Daher kann davon ausgegangen werden, dass zuerst die vorhandene Sauerstoffmenge zu einer Stofftransportlimitierung führt.

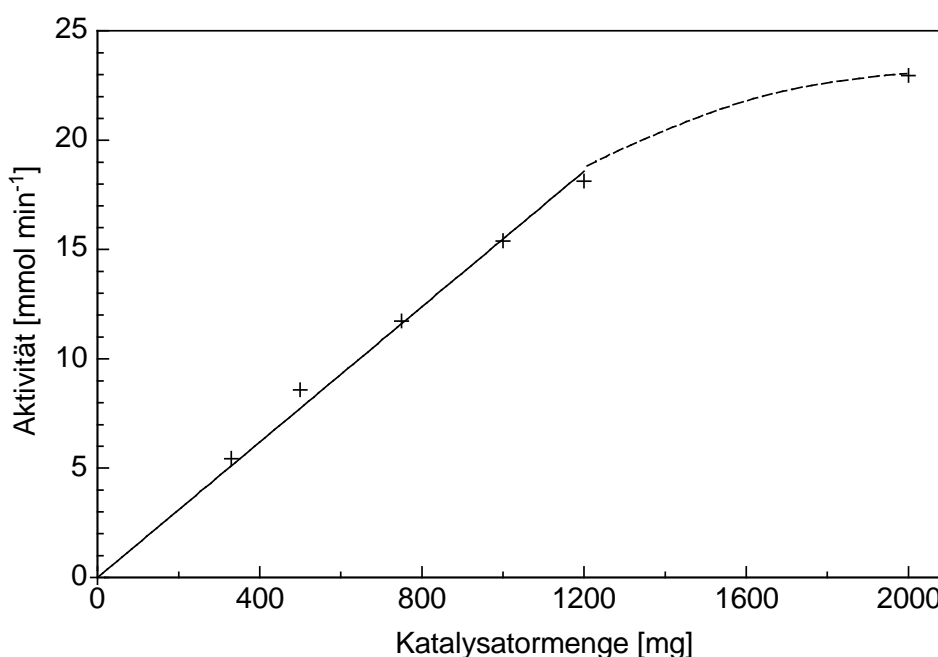


Abbildung 31: Abhängigkeit der max. spez. Aktivität von Katalysatormenge in der Glucoseoxidation (20 % Edukt, Katalysator 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 9 bar Sauerstoffpartialdruck, 40°C)

Bei allen nachfolgenden Versuchen werden 1000 mg des Katalysators 0,3 % Au DP Urea verwendet, so dass keine Stofftransportlimitierung vorliegt.

5.2.2 Einfluss der Glucoseanfangskonzentration und des Sauerstoffpartialdrucks

Der Einfluss der Glucoseanfangskonzentration und des Sauerstoffpartialdrucks auf die Glucoseoxidation wurden untersucht. Da bei keinem der Versuche eine höhere Reaktionsrate erzielt wurde als bei den Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung, kann auch bei den folgenden Versuchen eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden.

Abbildung 32 zeigt die Abhängigkeit der maximalen spezifischen Aktivität von der Glucoseanfangskonzentration bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken.

Die Glucoseanfangskonzentration wurde im Bereich von 1 bis 57,5 % und der Druck zwischen 1,5 und 9 bar variiert. Bei allen Experimenten wurde eine Katalysatormenge von 1000 mg verwendet. Wegen der sehr geringen Reaktionsrate bei Konzentrationen über

40 % und geringen Drücken wurden keine Versuche bei 1,5 und 3 bar in diesem Konzentrationsbereich durchgeführt.

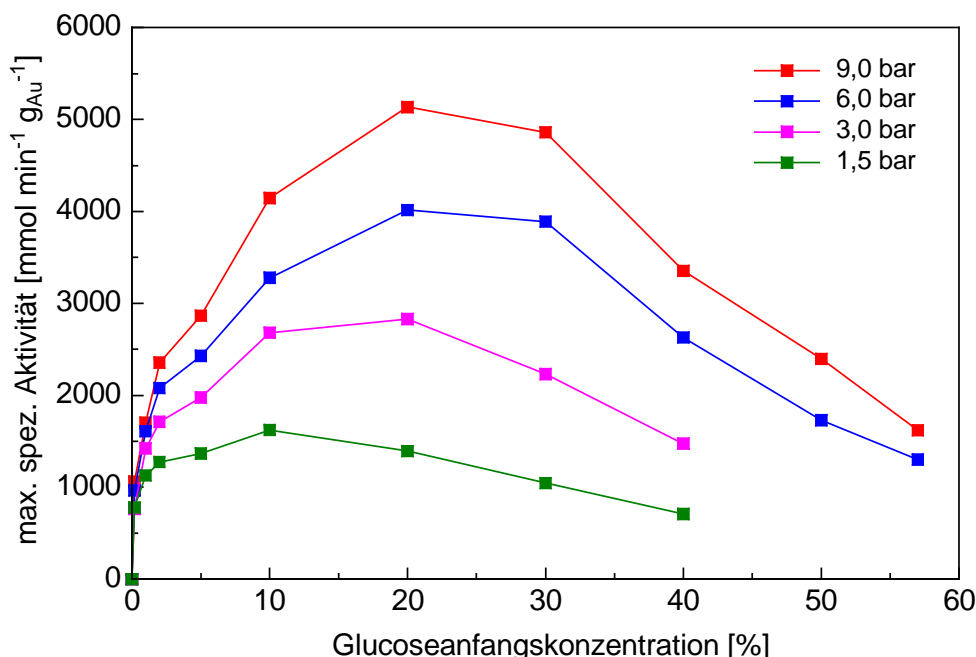


Abbildung 32: Abhängigkeit der max. spez. Aktivität von der Glucoseanfangskonzentration bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 40°C)

Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt eindeutig zu einer Erhöhung der Aktivität. Sie ist bei 9 bar bis zu 5 Mal höher als bei 1,5 bar. Bei Betrachtung der Glucosekonzentration durchläuft jede Druckkurve jedoch ein Maximum. Je höher der Sauerstoffpartialdruck, je ausgeprägter ist das Maximum. Das Maximum verschiebt sich zu leicht höheren Glucosekonzentrationen je höher der Druck ist. Die höchste Aktivität wurde bei einem Druck von 9 bar und einer Glucoseanfangskonzentration von 20 % gemessen.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 32 lässt vermuten, dass dies eine bimolekulare Reaktion ist, die nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus abläuft. Dabei tritt ein Maximum in der Aktivität auf, wenn die Konzentration eines Edukts konstant gehalten wird und die Konzentration des anderen Edukts erhöht wird. Obwohl der Sauerstoffpartialdruck konstant gehalten wird, ändert sich jedoch die Sauerstoffkonzentration in der Lösung, da diese nicht nur vom Druck, sondern auch von der Glucosekonzentration abhängt. So beträgt die Sauerstoffkonzentration einer 57,5 %igen Glucoselösung nur etwa die Hälfte von der Sauerstoffkonzentration einer 1 %igen Lösung. Eine Aussage zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist aus Abbildung 32 daher nicht möglich.

Zur Beurteilung des Mechanismus muss daher die Gelöstsauerstoffkonzentration bei den verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Glucosekonzentrationen berechnet werden. In der Literatur sind einige Henrykonstanten für verschiedene Glucosekonzentrationen beschrieben, aus denen die unbekannten Henrykonstanten für andere Glucosekonzentrationen als Näherung abgeschätzt werden können. Beispielsweise beträgt die Henrykonstante für Sauerstoff einer wässrigen D-Glucoselösung bei einer Temperatur von 302,2 K und einem D-Glucosegewichtsanteil von 16,6 % $109,4 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, die einer 33,3 %

Lösung beträgt $142,3 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [128]. Der Einfluss der Temperatur wird ebenfalls berücksichtigt. Als Näherung wird die Sauerstofflöslichkeitsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur in reinem Wasser verwendet [129]. Die so erhaltenen Gelöstsauerstoffkonzentrationen für verschiedene Glucosekonzentrationen und Sauerstoffpartialdrücke bei 313 K sind in Tabelle 18 und Abbildung 33 dargestellt.

Tabelle 18: Henry-Konstanten und berechnete Gelöstsauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration und Sauerstoffpartialdruck bei 40 °C.

Glucose [%]	Henry-Konstante [kPa L mmol ⁻¹]	Berechnete Gelöstsauerstoffkonzentrationen [mmol L ⁻¹] bei einem Sauerstoffpartialdruck von			
		1,5 bar	3 bar	6 bar	9 bar
1	104,5	1,45	2,91	5,81	8,72
2	105,8	1,44	2,87	5,74	8,62
5	109,8	1,38	2,77	5,53	8,30
10	117,4	1,29	2,59	5,18	7,77
20	135,5	1,12	2,24	4,49	6,73
30	157,5	0,96	1,93	3,86	5,79
40	183,6	0,83	1,66	3,31	4,97
50	213,6	0,71	1,42	2,85	4,27
57,5	238,7	0,64	1,27	2,55	3,82

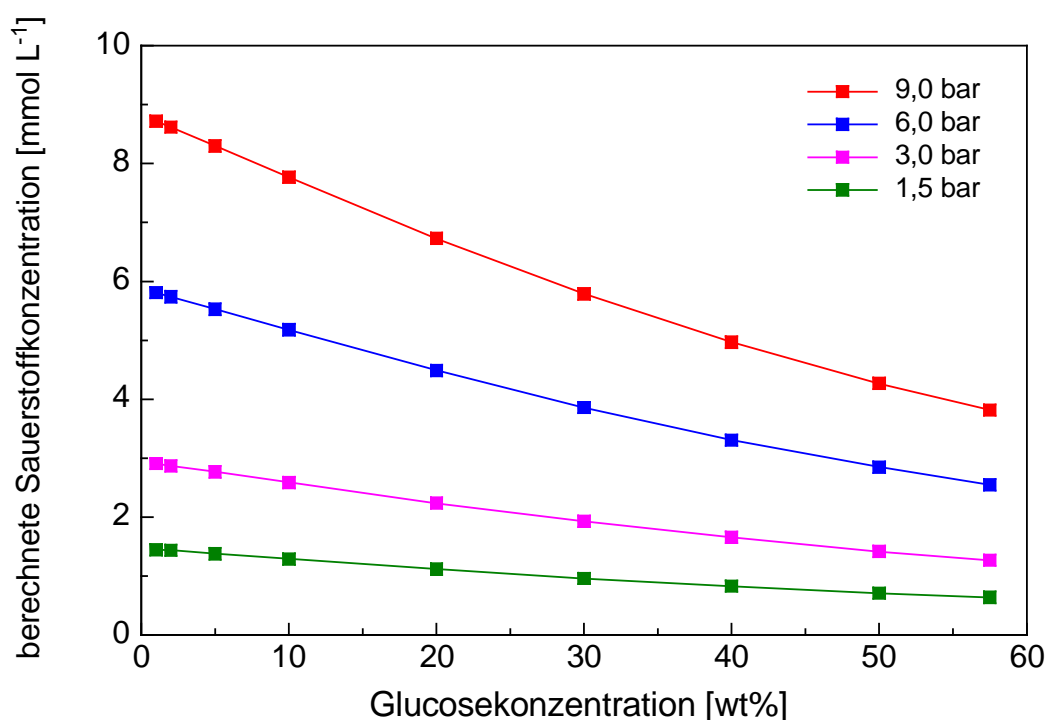


Abbildung 33: Abhängigkeit der Gelöstsauerstoffkonzentration von der Glucosekonzentration bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken bei 40 °C

Ebenfalls Einfluss auf die Löslichkeit von Gasen in Wasser hat der Salzgehalt. Dieser wird durch die Salinität beschrieben [129]. Die Löslichkeit eines Gases in wässrigen Systemen sinkt in der Regel mit steigendem Salzgehalt. Verursacht wird dies durch die Bildung einer

Hydrathülle um Kat- und Anionen. Je nach Ionenradius, -konzentration und -ladung ergeben sich für die Ionen unterschiedliche Koordinationszahlen für die Hydrathülle. Die Anzahl der freien Wassermoleküle, die hauptsächlich für die Löslichkeit eines Gases (z.B. Sauerstoff) verantwortlich sind, wird dadurch verringert. Entstehen bei einer Reaktion Salze, kann sich daher die Gaslöslichkeit ändern. Bei der Glucoseoxidation erhöht sich der Salzgehalt, d.h. Verschlechterung der Sauerstofflöslichkeit, gleichzeitig sinkt jedoch die Glucosekonzentration, d.h. Verbesserung der Sauerstofflöslichkeit. Für die Sauerstofflöslichkeit während der Glucoseoxidation kann der Einfluss der Salinität auf weniger als 5 % abgeschätzt werden [129] und wird daher vernachlässigt.

In Abbildung 34 ist die Auftragung der maximalen spezifischen Aktivität gegen die berechnete Sauerstoffkonzentration dargestellt. Da bei 50 und 57,5 % Glucose nur zwei Drücke verwendet wurden, sind diese nachfolgend nicht mit aufgeführt.

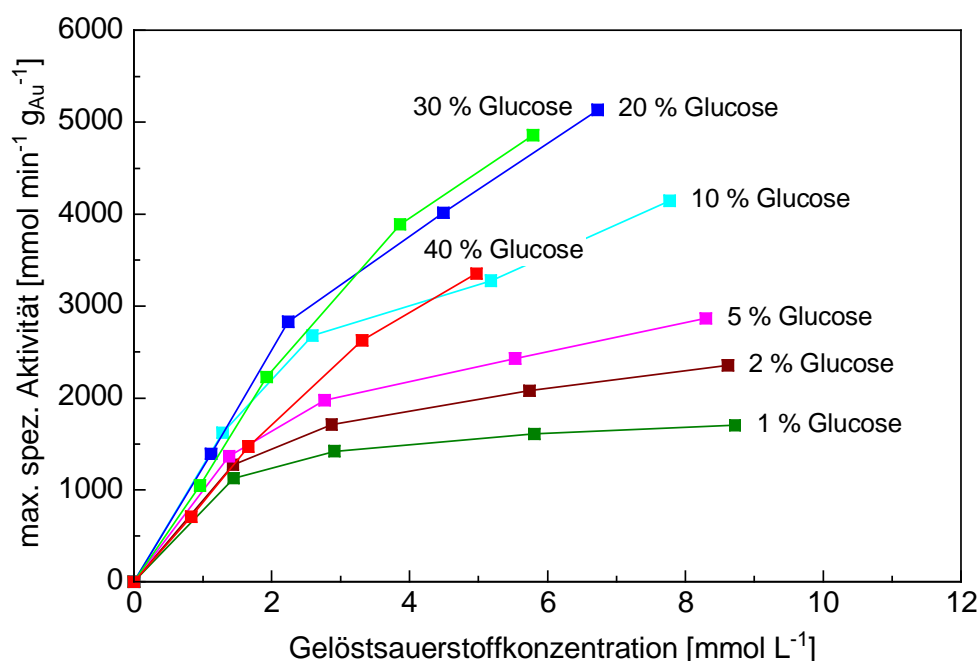


Abbildung 34: Abhängigkeit der max. spez. Aktivität von der berechneten Gelöstsauerstoffkonzentration entsprechend der unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücke bei unterschiedlichen Glucosekonzentrationen (1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 40°C)

Mit steigender Sauerstoffkonzentration steigt für alle Glucoseanfangsaktivitäten die maximale spezifische Aktivität. Bis 30 % Glucose gilt, je höher die Glucoseanfangskonzentration desto stärker ist der Anstieg der maximalen spezifischen Aktivität. Bei 40 % ist dies jedoch nicht mehr der Fall und die Steigung ist nicht mehr so hoch.

Dementsprechend steigt auch die Reaktionsordnung für Sauerstoff, die aus der doppelt-logarithmischen Auftragung erhalten wird, mit steigender Glucoseanfangskonzentration und bleibt ab ca. 30 % Glucose annähernd konstant bei etwa 0,9 (Tabelle 19). Zur Ermittlung der Reaktionsordnung Sauerstoff ist nur die Differentialmethode mit der Auftragung $\log_{\text{max. spez. Aktivität}}$ gegen $\log_{\text{Gelöstsauerstoffkonzentration}}$ möglich.

Die Integralmethode für die Auswertung zu verwenden ist nicht möglich, da durch den konstanten Sauerstoffpartialdruck ständig Sauerstoff nachgeliefert wird und somit die Sauerstoffkonzentration annähernd konstant ist.

In vorangegangenen Veröffentlichungen zur Kinetik der goldkatalysierten Glucoseoxidation wurde bereits gezeigt, dass Glucose am Katalysator adsorbiert [8,64,126,130]. Die in Tabelle 19 aufgeführte steigende Reaktionsordnung für Sauerstoff bei steigender Glucosekonzentration, aber trotzdem mit einem Wert <1 , weist auf eine konkurrierende Adsorption von Glucose und Sauerstoff hin, wie im Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben. Bei geringen Glucosekonzentrationen adsorbiert Sauerstoff in höherem Maße und weist deshalb eine geringere Reaktionsordnung auf.

Tabelle 19: Nach der Differentialmethode ermittelte Sauerstoffreaktionsordnung bei verschiedenen Glucoseanfangskonzentrationen

Anfangsglucosekonzentration [%]	Sauerstoffreaktionsordnung [-]
1	0,23
2	0,33
5	0,40
10	0,50
20	0,71
30	0,86
40	0,88

Mit steigender Glucosekonzentration konkurriert Glucose erfolgreich mit Sauerstoff um die aktiven Zentren. Die geringere Sauerstoffbedeckung führt zu einer höheren Sauerstoffreaktionsordnung. Daher kann eher ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, wie in [64] beschrieben wird, angenommen werden, als ein Eley-Rideal-Mechanismus, der in [8] vermutet wurde.

5.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Glucoseoxidation

Die Temperaturabhängigkeit der Glucoseoxidation bei 9 bar Sauerstoffpartialdruck, pH 9 und einer Eduktkonzentration von 20 % wurde im Temperaturbereich 20 bis 60°C untersucht (Abbildung 35). Die Selektivität betrug auch bei etwas erhöhten Temperaturen (bis 60°C) mehr als 99 %. Temperaturen über 60°C wurden nicht verwendet, da dann Isomerisierungs- und Abbaureaktionen auftreten können.

Abbildung 36 zeigt die Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit. Aus der linearen Regression ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 54 kJ mol^{-1} . Diese Aktivierungsenergie liegt in derselben Größenordnung, wie die von Beltrame et al. ermittelte (47 kJ mol^{-1}) [8], jedoch deutlich höher als die 27 kJ mol^{-1} , die von Ishida et al. für $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren gefunden wurde [126].

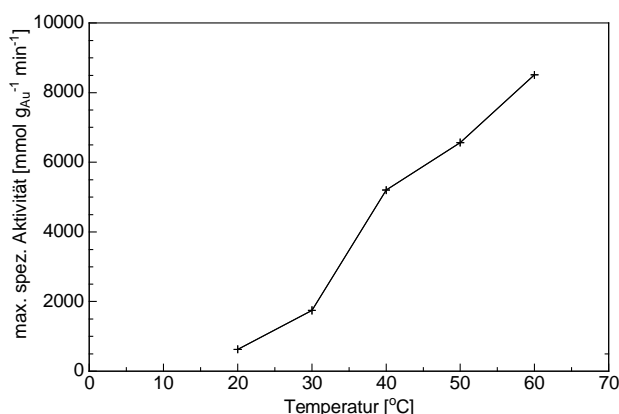


Abbildung 35: Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur in der Glucoseoxidation (20 % Edukt, 1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 9 bar Sauerstoffpartialdruck)

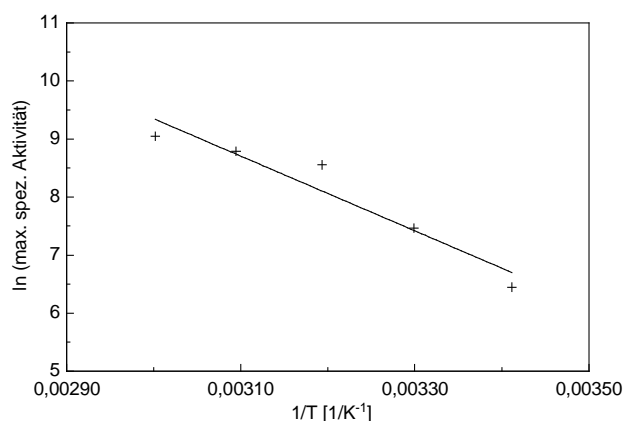


Abbildung 36: Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit in der Glucoseoxidation ($E_A = 54 \text{ kJ/mol}$)

5.2.4 Langzeitstabilität des Goldkatalysators

Aus den vorangegangenen Experimenten zeigt sich, dass bei 40°C die höchste Aktivität bei einer Glucosekonzentration von 20 % und 9 bar Sauerstoffpartialdruck erzielt wird. Diese Glucosekonzentration entspricht der von technischen Fermentationsprozessen zur Gewinnung von Gluconsäure [131]. Während die Raum-Zeit-Ausbeute des Fermentationsprozesses jedoch nur bei etwa $13 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ liegt [132], beträgt sie unter diesen Bedingungen mittels Goldkatalysator mehr als $200 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Deshalb wurde zunächst die Langzeitstabilität des Goldkatalysators bei diesen Bedingungen untersucht.

Durch die Katalysatorabtrennung nach jeder Reaktion tritt ein Verlust an Material auf. Daher wurde der Versuch mit 1200 mg Katalysator gestartet. Zwischen den Einsätzen wurde der Katalysator abgetrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und wieder eingesetzt. Nach jedem 2. Einsatz wurde der Katalysator über Nacht bei 65°C getrocknet und gewogen. Nach dem 10. Einsatz betrug die Katalysatormenge noch 1100 mg. Abbildung 37 zeigt, dass die maximale spezifische Aktivität des Katalysators über die ersten 10 Einsätze leicht schwankt, aber stabil bei ca. $5190 \text{ mmol min}^{-1} \text{ gAu}^{-1}$ liegt. Die Reaktionen zeigten vollständigen Umsatz und eine Selektivität zu Gluconsäure von >99 %.

Nach den 10 Einsätzen wurde der Katalysator 6 Mal mit einer 57,5 %igen Glucoselösung umgesetzt. Durch das Titrieren mit NaOH entsteht dabei eine 50 %ige Natriumgluconatlösung. Nach Katalysatorabtrennung entspricht diese einem industriell erhältlichen Produkt. Bei den 6 Einsätzen kommt es jedoch zu einer Verringerung der maximalen spezifischen Aktivität um fast 23 % von 1870 auf $1450 \text{ mmol min}^{-1} \text{ gAu}^{-1}$. Beim 7. Einsatz mit dieser hohen Konzentration ist auch nach 4 h keinerlei Umsatz zu erkennen. Der Katalysator wurde daher erst einmal abgetrennt.

Nach nochmaligem Waschen wurde mit dem Katalysator eine weitere Umsetzung durchgeführt, jedoch mit verringerter Glucosekonzentration von nur 20 %. Beim damit 18. Einsatz betrug die Aktivität mit $2880 \text{ mmol min}^{-1} \text{ gAu}^{-1}$ nur etwa 55 % im Vergleich zu den ersten 10 Einsätzen mit 20 % Glucose. Beim 19. Einsatz, ebenfalls mit 20 % Glucose,

wurde nach 4 h wieder keinerlei Umsatz erreicht. Daraufhin wurde der Katalysator 2 h bei 225°C calciniert. Diese Maßnahme führte zu einer teilweisen Reaktivierung des Katalysators. Die Aktivität beim diesem 20. Einsatz betrug jedoch nur 2411 $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$. Beim 21. Einsatz wurde innerhalb von 4 h wieder keine Aktivität festgestellt und die Langzeituntersuchung abgebrochen.

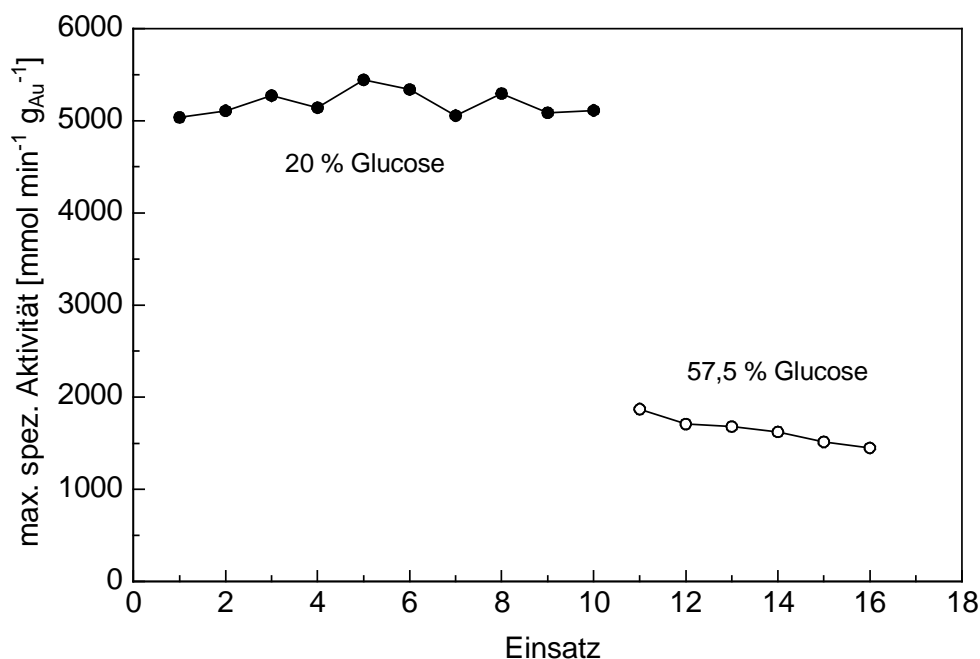


Abbildung 37: Langzeitstabilitätsuntersuchung bei 20 % und 57,5 % Glucose (1,2 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 40°C, 9 bar Sauerstoffpartialdruck)

Um Partikelgrößenwachstum als mögliche Ursache für die Deaktivierung auszuschließen, wurde der Katalysator vor dem 1. Einsatz (Abbildung 38) und nach dem 21. Einsatz (Abbildung 39) mittels TEM untersucht. Die Partikelgrößen vor dem 1. Einsatz liegen zwischen 2 und 10 nm, nach dem letzten Einsatz zwischen 2 und 6 nm. Ein Sintern ist als Ursache für die Deaktivierung daher auszuschließen.

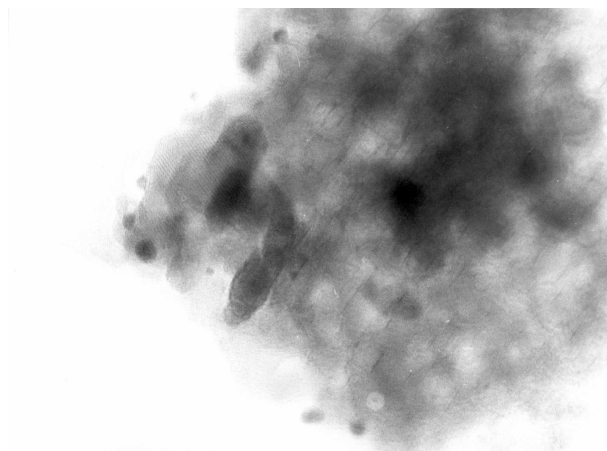


Abbildung 38: TEM-Aufnahme des 0,3 % Au DP Urea Katalysators vor Einsatz in der Glucose-oxidation

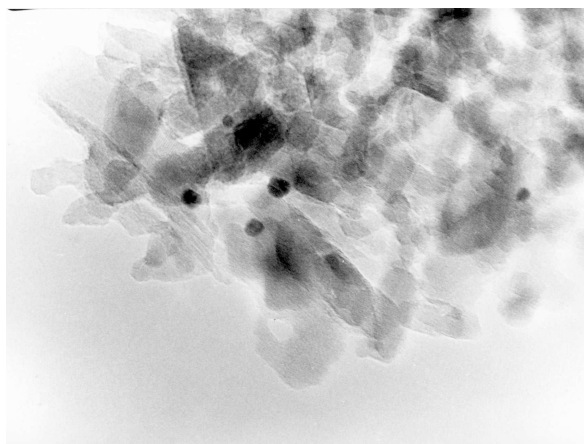


Abbildung 39: TEM-Aufnahme des 0,3 % Au DP Urea Katalysators nach der Langzeitstabilitätsuntersuchung

Bei genauerer Betrachtung der Titrationskurven ist auffällig, dass zu Beginn der Reaktion eine Formierungsphase auftritt, die im Verlauf der Langzeituntersuchung immer stärker ausgeprägt ist. Abbildung 40 zeigt die Umsatz-Zeit-Verläufe aus dem 1., 5. und 10. Einsatz der Langzeitstabilitätsuntersuchung, die unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. Schon innerhalb der ersten 10 Einsätze ist eine Verlängerung der Formierungsphase ersichtlich. Beträgt die Formierungsphase beim 1. Einsatz nur ca. 10 min, so sind es beim 10. Einsatz bereits 20 min. Beim 20. Einsatz, nach dem Calcinieren, beträgt die Formierungsphase ca. 200 min, bevor die Reaktion startet.

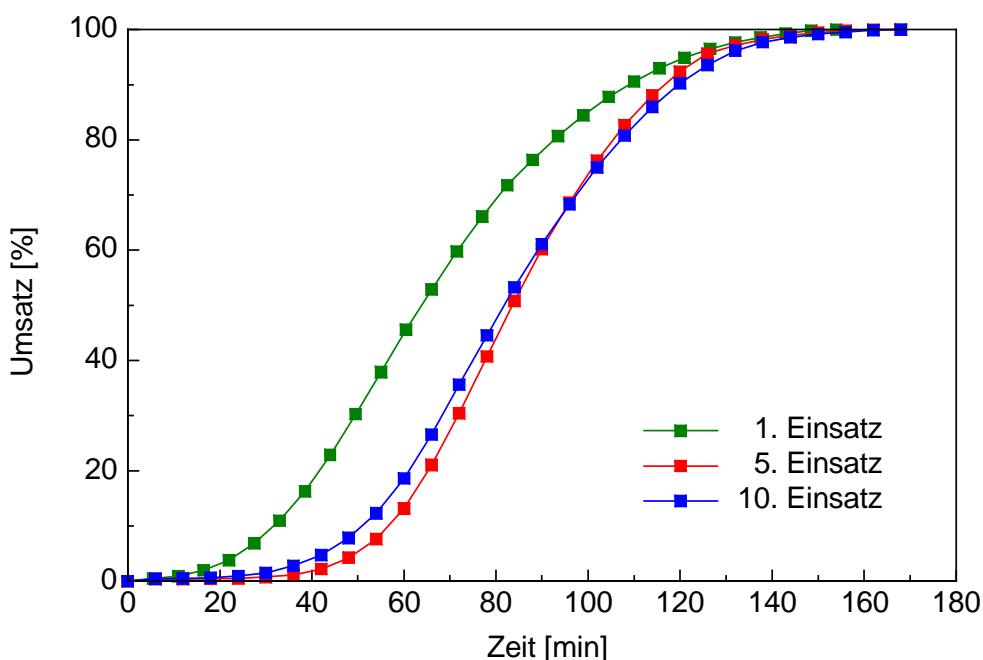


Abbildung 40: Umsatz-Zeit-Auftragung der 1., 5. und 10. Umsetzung mit 20 % Glucose bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung (1,2 g Au DP Urea, pH 9, 40°C, 9 bar Sauerstoffpartialdruck)

Selbst kristalline Glucose kann Spuren von Verunreinigungen enthalten, die aus dem Herstellungsprozess stammen. Mögliche Verunreinigungen sind z. B. Proteine, Amine von Ionentauschern, Isovaleraldehyde und 2-Aminoacetophenon. Zwar sind die Mengen so gering, dass sie nicht in der HPLC detektiert werden, aber da auch die Katalysatormenge sehr gering ist, können diese durchaus zu einer langsamen Vergiftung oder Fouling führen.

Die Deaktivierung bei diesen Versuchen ist jedoch zumindest teilweise reversibel (Fouling), da durch das Calcinieren bei 225°C zumindest ein Teil der Aktivität wieder hergestellt werden konnte.

Beim Ansetzen der Reaktion wird zunächst die Glucose in deionisiertem Wasser gelöst und auf 40°C temperiert. Anschließend wird der Katalysator dazu gegeben, die Luft oberhalb der Flüssigkeit mit Sauerstoff getauscht und der gewünschte Sauerstoffpartialdruck angelegt. Die Reaktion wird durch Starten des Begasungsrührers gestartet. Bezogen auf die Formierungsphase scheint also durch die Verunreinigungen in der Glucose ein Katalysatorsfouling aufzutreten, das durch die Zugabe von Sauerstoff langsam wieder zurück gedrängt wird.

Die Reaktionsrate steigt an, erreicht ein Maximum und nimmt dann mit sinkender Glucosekonzentration wieder ab. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Glucose über Aktivkohle gereinigt und erst dann in der katalytischen Oxidation eingesetzt. Das Ergebnis einer Umsetzung von 20 % gereinigter Glucose unter Standardbedingungen ist in Abbildung 41 dargestellt. Ebenfalls dargestellt ist die Umsetzung unter gleichen Bedingungen mit unbehandelter Glucose. Die Formierungsphase ist bei der gereinigten Glucose fast vollständig verschwunden.

Die maximale spezifische Aktivität, die während der Umsetzung mit gereinigter Glucose erreicht wird, ist mit $8241 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ ebenfalls höher als die der unbehandelten Glucose mit $5135 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$. Die Glucose enthält also Verunreinigungen, die durch die Reinigung über Aktivkohle entfernt werden können.

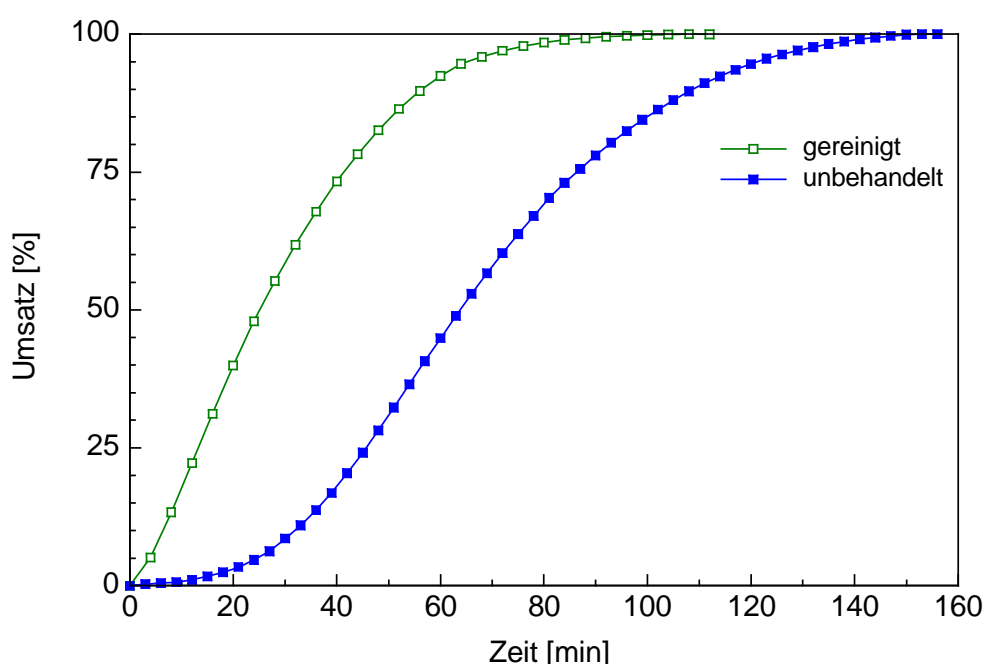


Abbildung 41: Umsatz-Zeit-Auftragung der Umsetzungen von 20 % unbehandelter und 20 % gereinigter Glucose (1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 40°C, 9 bar Sauerstoffpartialdruck)

Da mit höherer Anfangsglucosekonzentration und gleichbleibender Katalysatormenge mehr Verunreinigungen zur Deaktivierung zur Verfügung stehen, könnte das Maximum bei der Auftragung der maximalen spezifischen Aktivität gegen Anfangsglucosekonzentration darauf zurück zu führen sein.

Deshalb wurde diese Versuchsreihe bei 9 bar mit gereinigter Glucose wiederholt. Abbildung 42 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die gereinigte Glucose im Vergleich zu den Ergebnissen mit unbehandelter Glucose. Auch bei der gereinigten Glucose tritt ein Maximum bei 20 % Glucose auf und ist damit dem Kurvenverlauf der unbehandelten Glucose sehr ähnlich. Das Auftreten des Maximums ist also kinetischen Einflüssen und nicht Deaktivierungserscheinungen zu zuordnen. Die maximale spezifische Aktivität, die erreicht wird, ist mit gereinigter Glucose jedoch bei allen Konzentrationen deutlich höher als bei unbehandelter Glucose.

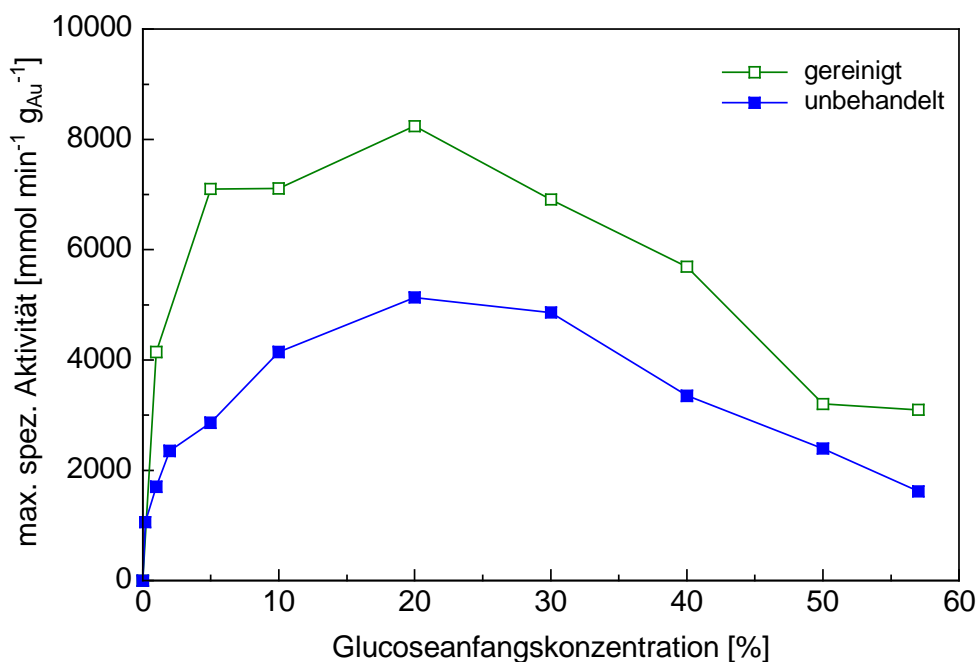


Abbildung 42: Abhängigkeit der max. spez. Aktivität von der Glucoseanfangskonzentration unter Verwendung gereinigter und unbehandelter Glucose (1 g 0,3 % Au DP Urea, pH 9, 9 bar Sauerstoffpartialdruck, 40°C)

Die Erkenntnis, dass über Aktivkohle gereinigte Glucose weniger deaktivierende Komponenten enthält, wurde ebenfalls bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung in der kontinuierlichen Glucoseoxidation verwendet. Auch dort konnte ein deutlicher Einfluss der gereinigten Glucose auf die Aktivität gezeigt werden.

5.3 Kontinuierliche Glucoseoxidation an Pulverkatalysatoren

Um die Langzeitstabilität der bereits batchweise untersuchten pulverförmigen Goldkatalysatoren zu testen, wurde ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR) verwendet. Zur Charakterisierung des Reaktors wurde zunächst das Verweilzeitverhalten bestimmt. Bei dem Reaktionsvolumen von 750 mL wurde ein Durchfluss von 500 mL h⁻¹ eingestellt. Dies entspricht einer theoretischen Verweilzeit von 90 min. Abbildung 43 zeigt die aus der Impulsmarkierung erhaltene Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ des verwendeten CSTR und außerdem den theoretischen Verlauf eines idealen CSTR. In Abbildung 44 ist die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ aufgetragen. Die Auftragung erfolgt dimensionslos gegen den Quotienten Zeit durch Verweilzeit.

Die gemessenen und theoretischen Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung, so dass von nur geringen Totvolumina und Kurzschlussströmungen ausgegangen werden kann. Die ermittelte Verweilzeit aus der Verweilzeitdichtefunktion beträgt 88 min und ist damit in guter Übereinstimmung zu der eingestellten Verweilzeit von 90 min.

Für die nachfolgenden Versuche wurde die Verweilzeit daher aus dem eingestellten Durchfluss berechnet.

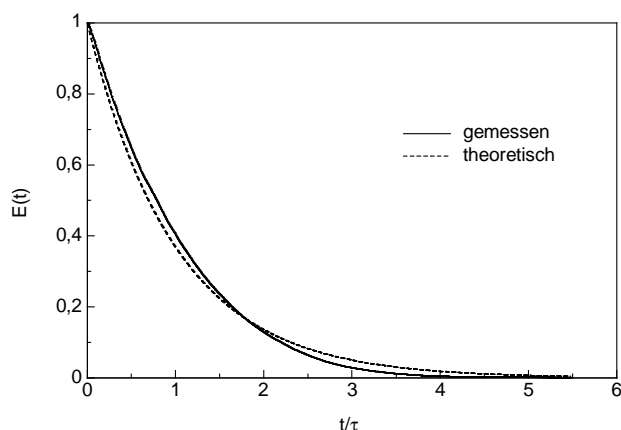


Abbildung 43: Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ des Rührkesselreaktors (40°C , 750 mL Reaktionsvolumen, 500 mL min^{-1})

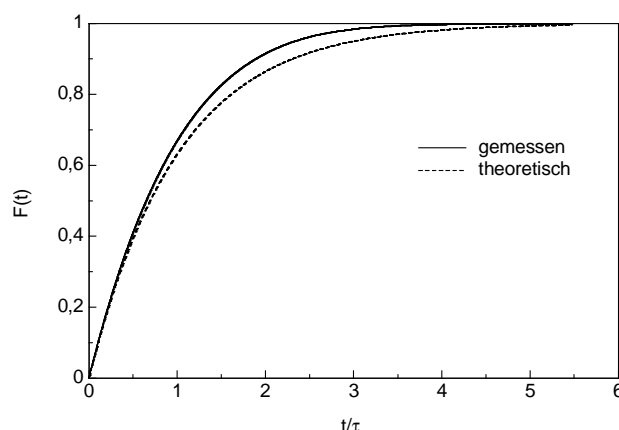


Abbildung 44: Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ des Rührkesselreaktors (40°C , 750 mL Reaktionsvolumen, 500 mL min^{-1})

5.3.1 Kontinuierliche Glucoseoxidation an einem DP Urea Pulverkatalysator

Der aluminiumoxidgeträgerte pulverförmige Goldkatalysator zeigte in absatzweisen, wiederholten Einsätzen bis 20 % Glucosekonzentration eine gute Langzeitstabilität. Um zu überprüfen, ob diese Art Katalysator auch im kontinuierlichen Reaktor langzeitstabil ist, wurde ein kontinuierlicher Rührkessel aufgebaut. Pulverkatalysatoren weisen aufgrund der minimierten Stofftransporteinflüsse durch Porendiffusion eine deutlich höhere spezifische Aktivität auf als z. B. Kugelformkörperkatalysatoren mit deutlich größerem Durchmesser. Hauptproblem bei Verwendung eines pulverförmigen Katalysators ist dabei die Abtrennung vom Auslaufreaktionsgemisch. Die vollständige Abtrennung konnte durch die Verwendung eines Ultraschallseparators in Kombination eines nachgelagerten Absetzbeckens (Scheidetrichter) erreicht werden.

Als Katalysator wurde zunächst ein DP Urea Katalysator mit 0,25 % Goldgehalt eingesetzt. Das Trägermaterial ist das Aluminiumoxid SCFa-90. Dieses besteht aus einer Mischung verschiedener Korngrößen bis zu $90\text{ }\mu\text{m}$. Vorversuche zeigten, dass Partikel $<25\text{ }\mu\text{m}$ trotz des Separationssystems ausgetragen werden. Deshalb wurde nur die Fraktion $25 - 63\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, die durch Sieben erhalten wurde.

Die Versuche wurden bei 40°C , einer Katalysatorkonzentration von 2 g L^{-1} (entspricht 5 mg L^{-1} Gold) und einem Sauerstoffdurchfluss von 500 mL min^{-1} durchgeführt. Die Glucosekonzentration wurde im Bereich von 250 bis 1500 mmol L^{-1} variiert und Verweilzeiten (VWZ) zwischen 2 und 8 h eingestellt. Eine Übersicht des gesamten Versuchs gibt Tabelle 20. Dort sind ebenfalls die Umsätze, spezifischen Aktivitäten und Glucosekonzentrationen im Auslauf angegeben. Wenn kein konstanter Wert während einer Einstellung erreicht wurde, wird nicht spezifiziert (n. s.) angegeben.

Regelmäßige HPLC-Proben zeigen, dass die Selektivität während des Experiments $>99,5\%$ beträgt und der Umsatz, der aus dem NaOH-Verbrauch berechnet wird, in guter Übereinstimmung mit den HPLC-Werten liegt.

Tabelle 20: Übersicht Langzeitstabilitätsexperiment des Katalysators 0,25 % Au/ Al₂O₃ DP Urea mit Zeit, Verweilzeit (VWZ), Glucosekonzentrationen, Umsatz und spez. Aktivität

Bereich	Zeit [d]	VWZ [h]	c _{Glucose} Zulauf [mmol l ⁻¹]	Umsatz [%]	spez. Aktivität [mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹]	c _{Glucose} Auslauf [mmol l ⁻¹]
1	1 - 5	2	250	n.s.	n.s.	n.s.
2	5 - 10	4	250	71	167	73
3	10 - 12	2	250	55	238	113
4	12 - 14	2	1500	n.s.	n.s.	n.s.
5	14 - 18	4	250	80	189	50
6	18 - 22	4	500	52	245	240
7	22 - 26	8	500	96	193	20
8	26 - 39	8	1000	n.s.	n.s.	n.s.
9	39 - 51	4	250	82	194	45
10	51 - 70	8	500	91	179	45

n.s.: nicht spezifiziert

Die kontinuierliche Glucoseoxidation im Rührkesselreaktor wurde über 70 Tage aufrechterhalten. Abbildung 45 zeigt den Verlauf der spez. Aktivität in diesem Zeitraum. Außerdem sind die Verweilzeit und die Glucosekonzentration im Zulauf aufgeführt.

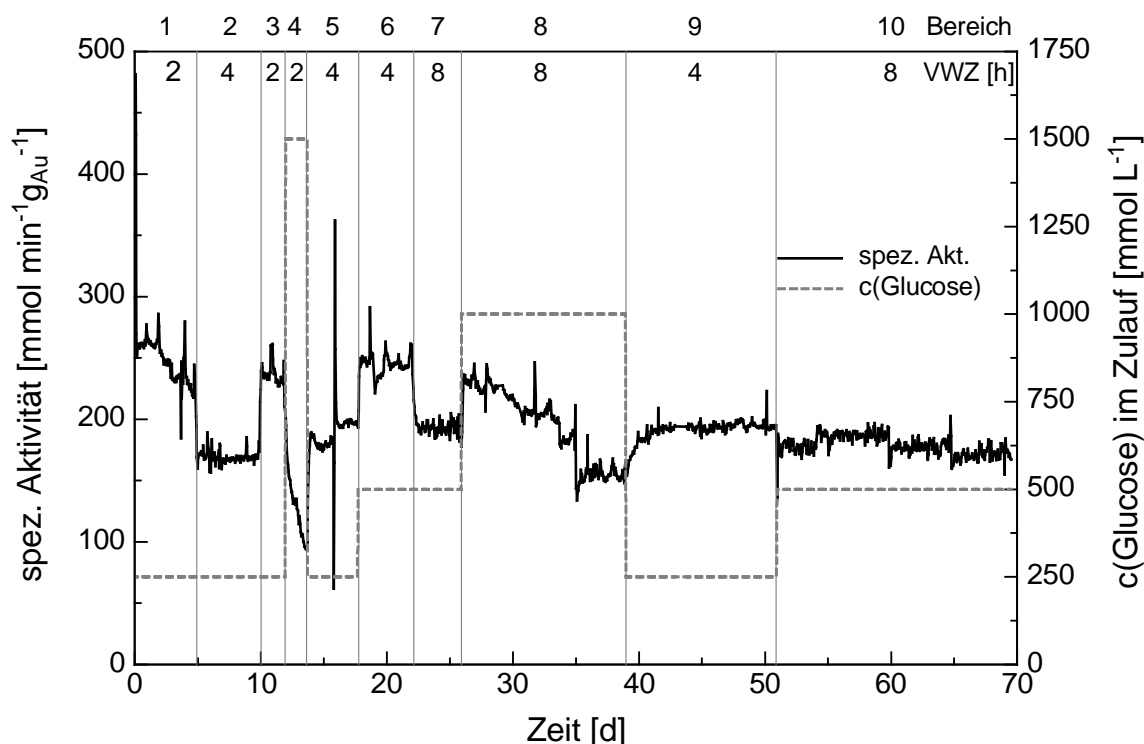


Abbildung 45: Spez. Aktivität des Katalysators 0,25 % Au/ Al₂O₃ DP Urea, Glucosekonzentration im Zulauf und Verweilzeit (VWZ) während der kontinuierlichen Glucoseoxidation

Wie in der Abbildung zu sehen ist, weist die spez. Aktivität ein Rauschen auf. Dieses entsteht, da die Aktivität über den NaOH-Verbrauch berechnet wird und dieser durch die Volumen- und Temperatursprünge der verschiedenen Zuläufe (Edukt, Scheidetrichter, Ultraschallseparator, NaOH) beeinflusst wird. Da das Experiment über einen langen

Zeitraum durchgeführt wurde, mussten zwischendurch regelmäßig die pH-Elektrode und Pumpenschläuche gewechselt werden. Zu diesen Zeitpunkten treten dann Peaks im Kurvenverlauf auf.

Um die Beschreibung des Experiments zu vereinfachen, ist es in Bereiche unterteilt, in denen bestimmte Parameter konstant gehalten wurden. Der Versuch startet mit einer Glucosekonzentration von 250 mmol L^{-1} und einer VWZ von 2 h. Während der ersten 5 Tage (Bereich 1) scheint die spez. Aktivität leicht abzunehmen. Dies wird jedoch durch den Austrag von Katalysatormaterial in das Separationssystem verursacht. Nach 5 Tagen wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. Im 2. Bereich wurde die Verweilzeit auf 4 h erhöht. Über 5 Tage weist das System eine stabile Aktivität auf. Anschließend wurden für 2 Tage die Ausgangsparameter eingestellt (Bereich 3). Auch hier stellt sich eine stabile Aktivität ein. Anzumerken ist, dass das System nach Änderung der Verweilzeit oder Glucosekonzentration relativ schnell in den neuen Gleichgewichtszustand übergeht. Die Änderung dauert nur ca. 1 h.

250 mmol L^{-1} Glucose entsprechen in etwa einer 5 %igen Lösung. Diese Konzentration ist für technische Anwendungen zu niedrig. Deshalb wurde die Glucosekonzentration im Zulauf auf 1500 mmol L^{-1} erhöht, was in etwa 27 % Glucose entspricht. Die VWZ wurde nicht geändert und betrug 2 h (Bereich 4). Das Umstellen auf die hohe Glucosekonzentration hat einen konstanten Verlust an Aktivität zur Folge. Innerhalb von 2 Tagen sinkt die Aktivität auf 60 % ab, ohne dass ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Durch Umstellen der Glucosekonzentration zurück auf 250 mmol L^{-1} wird die Aktivität erhöht und erreicht wieder einen konstanten Wert (Bereich 5).

Danach wurde die Glucosekonzentration nur leicht auf 500 mmol L^{-1} angehoben. Eine stabile Aktivität wurde sowohl für 4 als auch für 8 h Verweilzeit erreicht (Bereich 6 und 7). Eine weitere Erhöhung der Glucosekonzentration auf 1000 mmol L^{-1} scheint zunächst eine stabile Aktivität aufzuweisen. Über den Zeitraum von 13 Tagen wird jedoch deutlich, dass die Aktivität konstant abnimmt (Bereich 8). Diese konstante Abnahme spricht auch dafür, dass es sich nicht um einen kinetischen Effekt, sondern um eine Deaktivierung handelt. Wie bereits bei den absatzweisen Versuchen im Druckreaktor scheint eine Verunreinigung aus der Glucose die wahrscheinlichste Ursache. Dies wird weiter bestärkt durch die Tatsache, dass die Deaktivierung bei 1500 mmol L^{-1} deutlich stärker ausgeprägt ist als bei 1000 mmol L^{-1} Glucose. Bei Änderung der Glucosekonzentration zurück auf 250 (Bereich 9) und dann auf 500 mmol L^{-1} wird wieder eine stabile Aktivität erreicht.

Während des Versuchs wurden zu verschiedenen Zeitpunkten gleiche Parameter eingestellt, besonders um zu überprüfen, ob nach Deaktivierungsphasen die ursprüngliche Aktivität wieder hergestellt werden kann. Abbildung 46 zeigt die spez. Aktivität in den Bereichen 2, 5 und 9, in denen die Glucosekonzentration im Zulauf 250 mol L^{-1} und die VWZ 4 h betrug. Für alle drei Bereiche wird eine konstante Aktivität auf gleichem Niveau erreicht. Ähnliches gilt für die spez. Aktivität in den Bereichen 7 und 10, in denen eine Glucosekonzentration im Zulauf von 500 mol L^{-1} und eine VWZ 8 h eingestellt wurde (Abbildung 47).

Ausschnitte aus der Aktivitätskurve des Katalysators 0,25 % Au/ Al₂O₃ DP Urea in der kontinuierlichen Glucoseoxidation mit gleichen Parametern:

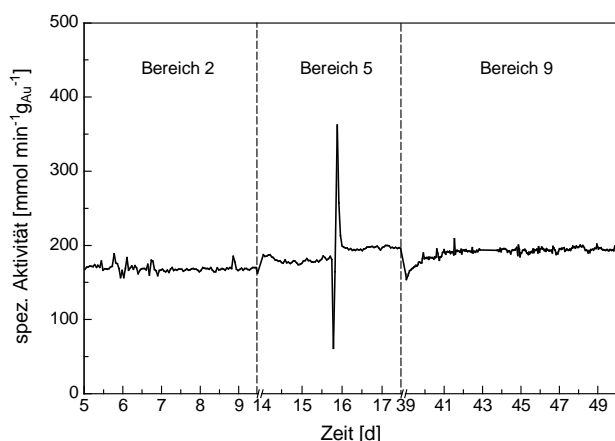


Abbildung 46: Bereich 2, 5 und 9 (Glucosekonzentration im Zulauf 250 mmol L⁻¹, VWZ 4 h)

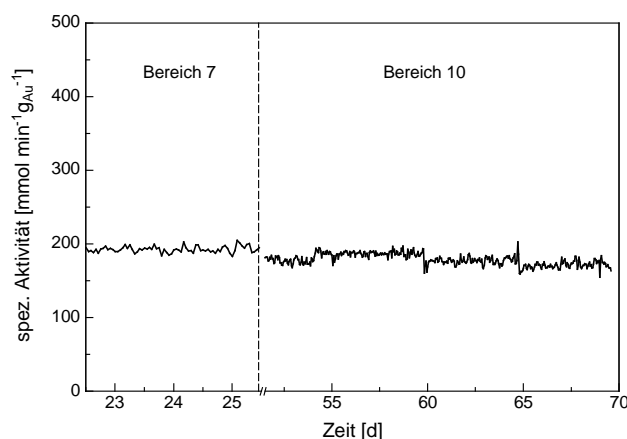


Abbildung 47: Bereich 7 und 10 (Glucosekonzentration im Zulauf 500 mmol L⁻¹, VWZ 8 h)

Da zwischen diesen Bereichen jeweils ein Bereich der Deaktivierung lag und die Aktivität durch Verringerung der Glucosekonzentration wieder hergestellt werden konnte, handelt es sich anscheinend um ein Fouling, das reversibel ist. Dieser Goldkatalysator ist also nicht nur hervorragend langzeitstabil, sondern auch ziemlich robust.

Während des Versuchs wurden Bereiche mit gleichem Glucosedurchsatz eingestellt. Aus den Versuchen im Edelstahldruckreaktor geht hervor, dass die spez. Aktivität in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration ein Maximum durchläuft. Bei niedrigem Druck verschiebt sich das Maximum zu geringeren Glucosekonzentrationen und bildet bei 1,5 bar eine Art Plateau im Bereich von ca. 3 bis 20 %. Da im kontinuierlichen Rührkesselreaktor unter Normaldruck, das bedeutet ca. 1 bar, gearbeitet wird, ist ein ähnliches Verhalten zu erwarten. In Bereich 3 und 6 wurde ein Glucosedurchsatz von 94 mmol h⁻¹ eingestellt. In beiden Bereichen werden ca. 50 mmol h⁻¹ umgesetzt und das, obwohl die Glucosekonzentration im Reaktor 113 (ca. 2 %) bzw. 240 mmol L⁻¹ (ca. 5 %) entspricht. Ursächlich dafür könnten Stofftransportlimitierungen im Sauerstoff sein. Im Hinblick auf die vorangegangenen Ergebnisse und den etwas tieferen Druck ist vermutlich das zu erwartende Plateau bereits erreicht.

Bei dem geringeren Glucosedurchsatz von 47 mmol h⁻¹ im Bereich 9 und 10 und damit geringeren Glucosekonzentrationen im Reaktor (45 mmol L⁻¹ entspricht ca. 1 %) ist die umgesetzte Menge in Bereich 10 mit 43 mmol h⁻¹ etwas höher als in Bereich 9 mit 38 mmol h⁻¹, was auf die höhere Glucosezulaufkonzentration in Bereich 10 zurück zu führen ist. Dementsprechend sind auch die Ergebnisse aus Bereich 5 und 6 zu erklären. In beiden Bereichen wurde eine VWZ von 4 h eingestellt.

Bereich 6 mit einer Glucosezulaufkonzentration von 500 mmol L⁻¹ und einer Reaktorkonzentration von 240 mmol L⁻¹ (ca. 5 %) zeigt eine deutlich höhere Aktivität als Bereich 5 mit einer Glucosezulaufkonzentration von 250 mmol L⁻¹ und einer Reaktorkonzentration von 50 mmol L⁻¹ (ca. 1 %).

Der Katalysator 0,25 % Au/ Al₂O₃ DP Urea zeigte im Langzeiteinsatz keine Verluste in Selektivität und Aktivität. Während des Versuchs wurden 14 kg (72 mol) Glucose-Monohydrat mit 3,75 mg Gold zu 15,7 kg Natriumgluconat umgesetzt. Auf 1 g Gold extrapoliert entspricht dies einer Menge von 4,2 t Natriumgluconat. Für diesen Versuch betragen die Goldkosten für 1 kg Natriumgluconat ca. 1 €-Cent.

5.3.2 Kontinuierliche Glucoseoxidation an einem IW Pulverkatalysator

Nach dem erfolgreichen Einsatz des DP-Goldkatalysators wurde auch ein nach der IW-Methode hergestellter Katalysator in verschiedenen Versuchen in der kontinuierlichen Glucoseoxidation getestet (Übersicht der Langzeitversuche IW A bis D Tabelle 21). Dieser Katalysator zeigte in [113] eine besonders hohe Aktivität in der absatzweisen Glucoseoxidation.

Zur Herstellung des Katalysators wurden 0,3 % Gold nach der IW-Methode auf Aluminiumoxid Puralox SCFa-90 aufgebracht. Das Aluminiumoxid wurde vorher mit 0,3 % Natriumoxid dotiert. Wie beim DP-Goldkatalysator wurde auch der IW-Katalysator vor dem Einsatz gesiebt und nur die Fraktion 25 - 63 µm verwendet. Vom Auslauf wurden regelmäßig Proben entnommen und mittels HPLC analysiert. Während der gesamten Versuche mit IW-Katalysatoren betrug die Selektivität >98,5 %.

Tabelle 21: Übersicht der Versuche der kontinuierlichen Glucoseoxidation mit dem Katalysator 0,3 % Au/ Al₂O₃ IW

Langzeitversuch	Dauer [d]	Beschreibung
A	110	Langzeituntersuchung bei verschiedenen Glucosekonzentrationen und Verweilzeiten
B	49	Temperaturversuche
C	25	Deaktivierung bei hohen Glucosekonzentrationen und Reaktivierung mit gereinigter Glucose
D	7	Einsatz nur mit gereinigter Glucose

Tabelle 22 und Abbildung 48 geben eine Übersicht über den Langzeitversuch A, in dem die Aktivität, Selektivität und Stabilität des IW-Goldkatalysators unter verschiedenen Reaktionsbedingungen über 110 Tage beobachtet wurde.

Tabelle 22: Übersicht Langzeitstabilitätsexperiment A des Katalysators 0,3 % Au/ Al₂O₃ IW mit Zeit, Verweilzeit (VWZ), Glucosekonzentration im Zulauf, Umsatz und spez. Aktivität

Bereich	Zeit [d]	VWZ [h]	c(Glucose) Zulauf [mmol l ⁻¹]	Umsatz [%]	spez. Aktivität [mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹]
1	1 - 40	8	500	90	140
2	41 - 58	9	750	>99	180
3	59 - 75	10	500	>99	110
4	76 - 98	n.s.	500	n.s.	n.s.
5	99 - 110	8	500	90	138

n.s.: nicht spezifiziert

Die Anfangsbedingungen betrugen 8 h Verweilzeit und 500 mmol L^{-1} Glucosezulaufkonzentration. Diese führten nach einer kurzen Einstellungsphase zu einem durchschnittlichen Umsatz von 90 % und einer spez. Aktivität von $140 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Diese Bedingungen wurden über 40 Tage aufrechterhalten. Während dieser Zeit war die Lösung des Auslaufs klar und farblos und bestand ausschließlich aus nicht umgesetzter Restglucose und Natriumgluconat.

Zwischen dem 10. und 27. Tag traten verschiedene Unregelmäßigkeiten auf, die zu einem unruhigen Kurvenverlauf führten. So musste die Sauerstofffritte ersetzt werden (10. Tag), die Natriumhydroxidzufuhr wurde gestört (19. Tag), und zwei Stromausfälle führten zum Gesamtstillstand des Systems (23. und 26. Tag). Bei der Unterbrechung der NaOH-Zufuhr sank der pH-Wert auf 7 ab, wurde jedoch sofort nach Neustart wieder auf 9 eingestellt. Während der Stromausfälle wurde das gesamte System ausgeschaltet, inklusive aller Pumpen, des Thermostats, der Sauerstoffzufuhr und pH-Regelung. Nach jeder Störung wurden die Ausgangsbedingungen wieder eingestellt und die ursprüngliche Aktivität stellte sich wieder ein.

Aus den Versuchen mit dem DP-Goldkatalysator ging hervor, dass hohe Glucosekonzentrationen zu einem Einbruch der Aktivität führen. Um den Einfluss hoher Glucosekonzentrationen auf den IW-Katalysator zu untersuchen wurde deshalb am 40. Tag die Glucosekonzentration auf 750 mmol L^{-1} erhöht (Verweilzeit 9 h). Über 12 Tage wurde eine stabile Aktivität bei einem sehr hohem Umsatz von >99 % erzielt. Offensichtlich ist diese Glucosekonzentration noch zu gering, um ein signifikantes Fouling hervorzurufen.

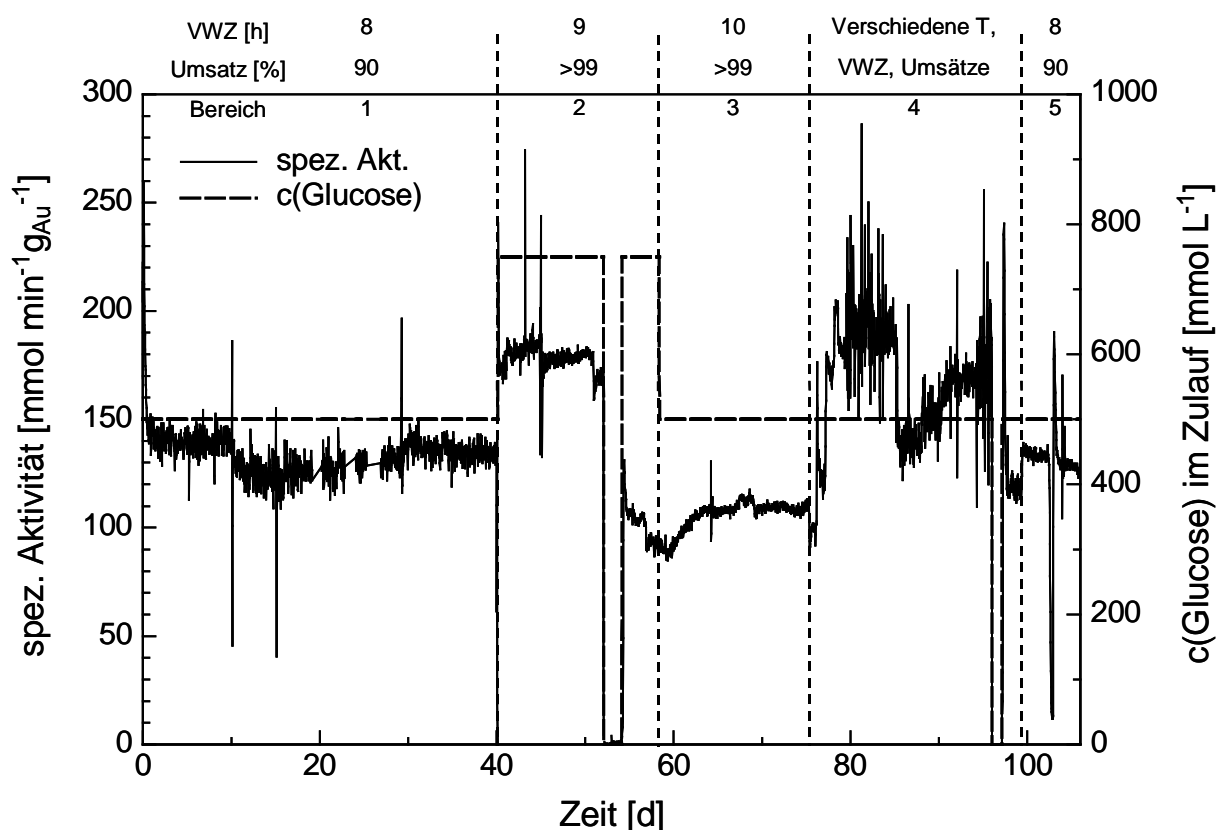


Abbildung 48: Spez. Aktivität des Katalysators 0,3 % Au/ Al_2O_3 IW in der kontinuierlichen Glucoseoxidation mit Verweilzeit (VWZ), Glucosezulaufkonzentration und Umsatz

Am 52. Tag trübte sich der Auslaflösung jedoch ein. Sowohl Glucose als auch Gluconat sind sehr gut biologisch abbaubar und das kontinuierliche System arbeitet unter milden, nicht sterilen Bedingungen, so dass die Eintrübung auf ein mikrobielles Wachstum schließen ließ.

Eine mikroskopische Aufnahme einer Katalysatorprobe zeigte, dass auch der poröse Katalysator selbst mikrobiell bewachsen war. Deshalb wurde eine in-situ Desinfektion mit 2-Propanollösung durchgeführt. Dazu wurde der Zulauf von Glucose auf Wasser (2 L) und dann auf eine 70 %ige 2-Propanollösung (5 L) umgestellt. Anschließend wurde über Wasser (2 L) wieder auf Glucoselösung umgestellt. Ein direktes Umstellen von Glucose auf 2-Propanollösung würde zu einem Ausfallen der Glucose führen, da diese geringe Löslichkeit in Propanol aufweist.

Nach der Desinfektion mit 2-Propanol zeigte das System für 42 Tage keinen Hinweis auf mikrobiellen Bewuchs. Vom 58. - 75. Tag wurde das System auf 500 mmol L⁻¹ Glucosezufluss und 10 h Verweilzeit eingestellt. Das System benötigte fast 5 Tage, um wieder eine stabile Aktivität zu erreichen und es wurde ein dauerhafter Umsatz von >99 % erzielt. Die relativ lange Einstellzeit könnte Folge des mikrobiellen Befalls gewesen sein. Einen Überblick über den mikrobiellen Befall gibt Abbildung 49.

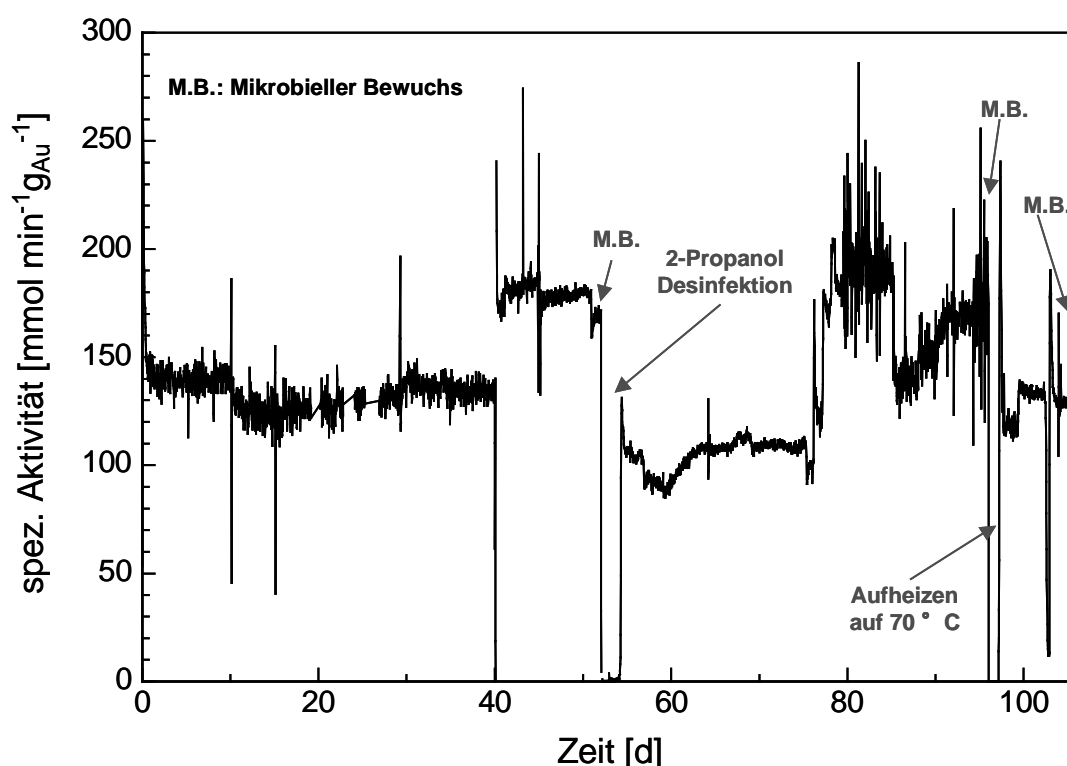


Abbildung 49: Mikrobieller Befall und in-situ Desinfizierung während der kontinuierlichen Glucose-oxidation (Katalysator 0,3 % Au/ Al₂O₃ IW)

In der Zeit vom 76. bis 96. Tag wurde bei erhöhter Temperatur gearbeitet, um den mikrobiellen Befall zu unterbinden. Dabei wurde konstant eine Zulaufkonzentration von 500 mmol L⁻¹ Glucose verwendet und verschiedene Verweilzeiten eingestellt. Die Temperaturerhöhung von 40°C auf 60, 55 und 50°C führte jedoch zu einer starken Zunahme des

Grundrauschens und einer erhöhten Anfälligkeit der pH-Elektrode. Diese musste deutlich häufiger getauscht werden.

Trotz der höheren Temperaturen trat am 96. Tag erneut eine deutliche Eintrübung der Auslaufflösung auf und wies wieder auf einen mikrobiellen Bewuchs hin. Dieses Mal wurde die Desinfektion des Systems durch eine Temperaturerhöhung erreicht. Dazu wurde die Zulaufflösung auf Wasser umgestellt und für 10 h auf 70°C thermostatisiert. Nach Rückumstellung auf 40°C und Glucoselösung war der Auslauf wieder klar. Jedoch trat bereits wenige Tage später erneut ein mikrobieller Befall auf, der so stark war, dass Katalysatormaterial ausgetragen wurde und der Versuch abgebrochen werden musste.

Zwischen der zweiten und dritten mikrobiellen Kontamination wurden die Bedingungen vom Beginn des Versuches eingestellt, um zu überprüfen, ob die Vorkommnisse Einfluss auf die Katalysatoraktivität zeigen. Abbildung 50 zeigt die entsprechenden Bereiche als Ausschnitt. Der Katalysator zeigt nach 100 Tagen im Einsatz noch die gleiche Aktivität wie während der ersten 40 Tage des Versuchs, trotz des mikrobiellen Bewuchs, der in-situ Desinfektion mit 2- Propanol und der Temperaturerhöhung. Der IW-Goldkatalysator weist eine exzellente Stabilität in Aktivität und Selektivität auf und ist somit ein sehr robuster und langzeitstabiler Katalysator. Hochgerechnet auf ein Gramm Gold wurden während der 110 Tage im kontinuierlichen Betrieb 4 t Gluconsäure ohne Einbußen an Aktivität und Selektivität produziert.

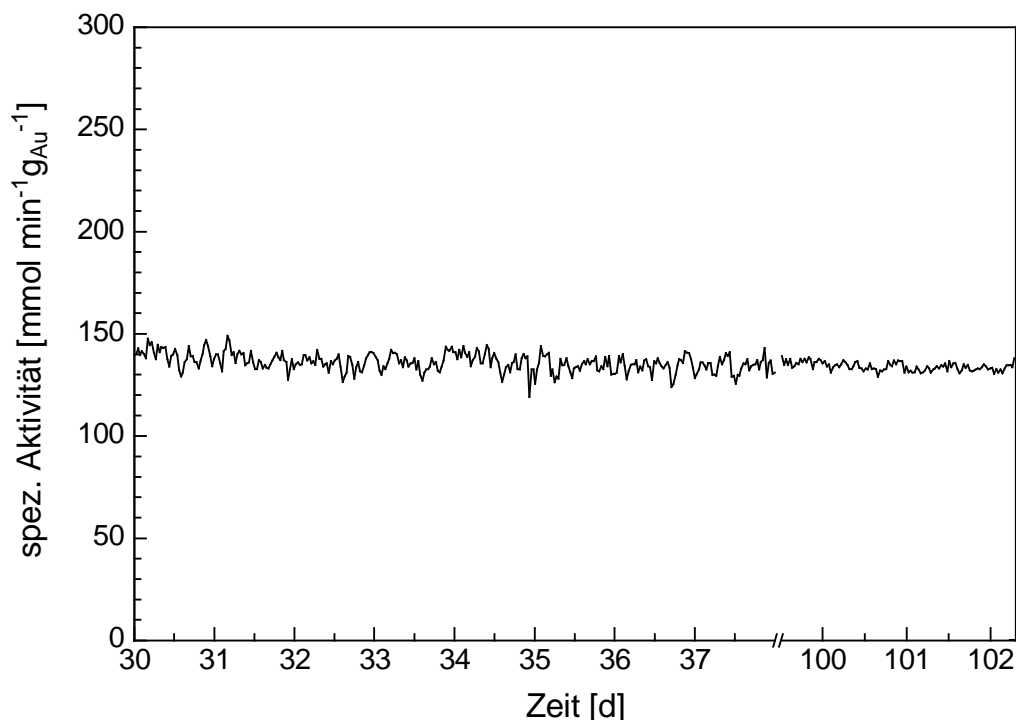


Abbildung 50: Spez. Aktivität des Katalysators 0,3 % Au/ Al_2O_3 IW unter gleichen Bedingungen nach 30 und 100 Tagen Einsatz (Verweilzeit 8 h, Glucosezulaufkonzentration 500 mmol L^{-1})

Ausgehend vom 110 Tage Versuch (Langzeitexperiment A) wurde in einem weiteren Versuch die Temperaturabhängigkeit im kontinuierlichen Betrieb untersucht (Langzeitexperiment B). Dazu wurde der gleiche IW- Goldkatalysator verwendet (0,3 % Au auf Al_2O_3 IW, 25 - 63 μm). Tabelle 23 zeigt eine Übersicht des Versuchs.

Tabelle 23: Übersicht Langzeitstabilitätsexperiment B des Katalysators 0,3 % Au/ Al_2O_3 IW mit Zeit, Verweilzeit (VWZ), Temperatur, Umsatz und spez. Aktivität (Glucosezulaufkonzentration 500 mmol L^{-1})

Bereich	Zeit [d]	VWZ [h]	T [°C]	Umsatz [%]	spez. Aktivität [$\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{min}^{-1}$]	Bemerkung
1	0 – 2	8	40	n.s.	n.s.	Einstellphase
2	2 – 6	8	40	93	150	Referenzphase
3	6 – 7	6	50	99	208	
4	7 – 12	4	50	94	295	
5	12 – 16	2,5	60	94	468	
6	16 – 17	13	40	99	100	
7	17 – 20	8	40	95	148	Referenzphase
8	20 – 22	6	45	93	225	
9	22 – 24	4	55	100	374	
10	24 – 26	3,5	55	98	412	
11	26 – 27	3	55	92	433	
12	27 – 28	3	60	n.s.	n.s.	pH-Elektrode defekt
13	28 – 33	8	40	94	158	Referenzphase
14	33 – 38	3 - 4	55	n.s.	n.s.	Probleme mit pH-Regelung
15	38 – 41	8	40	95	150	pH-Regelung gewechselt, Referenzphase
16	41 – 43	4	50	92	270	
17	43 – 48	12	30-35	n.s.	n.s.	T-Einstellung Ziel 35°C
18	49	12	35	91	110	

Abbildung 51 zeigt den Verlauf der Aktivität während des Experiments. Durch die Schwierigkeiten in der Temperatur- und Umsatzeinstellung und den Problemen der pH-Regelung an den Tagen 27, 28 und 33-38 ist der Verlauf teilweise recht unruhig.

Das wiederholte Einstellen der Referenzphase bei 40°C und 8 h Verweilzeit zeigt, dass auch hier der Katalysator sehr stabil ist. Trotz der unterschiedlichen Temperatureinstellungen und den Problemen mit der pH-Elektrode bei den erhöhten Temperaturen wird jeweils wieder eine stabile spezifische Aktivität von ca. 148 - 158 $\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{min}^{-1}$ erzielt. Dies zeigt auch eine gute Übereinstimmung mit dem Langzeitexperiment A, in dem der gleiche Katalysator verwendet wurde. Dort wurde unter gleichen Bedingungen eine spezifische Aktivität von 140 $\text{mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{min}^{-1}$ erreicht.

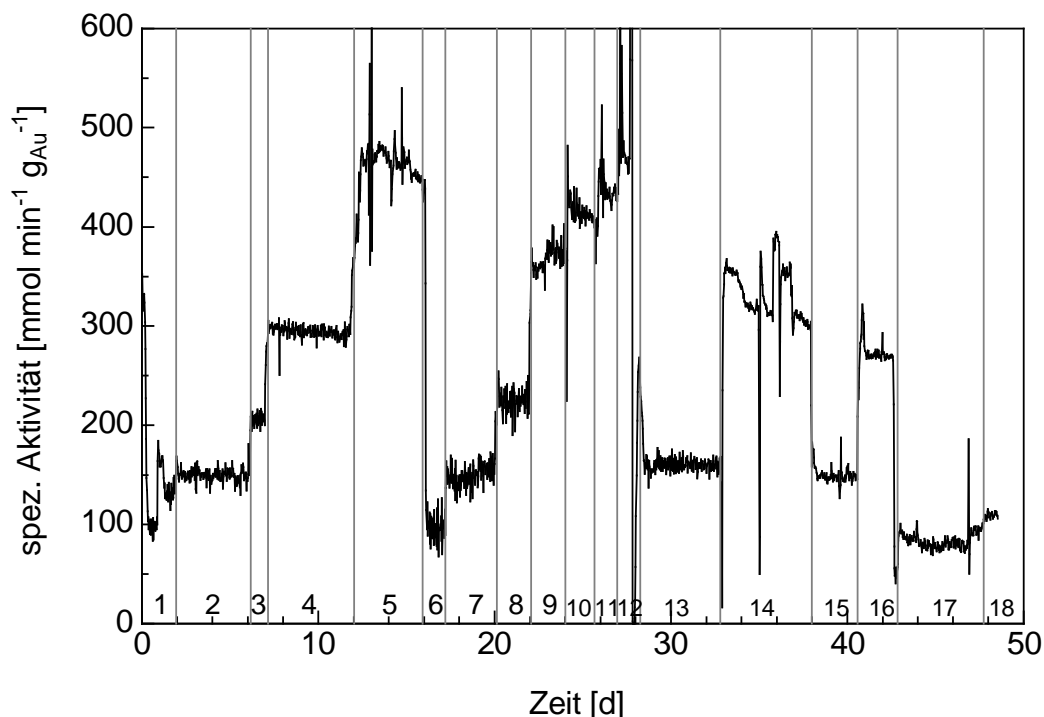
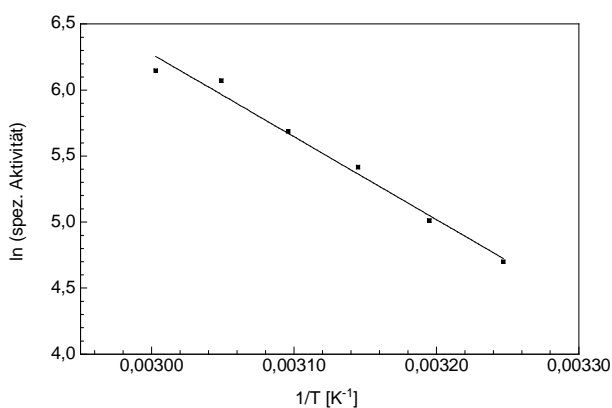


Abbildung 51: Spezifische Aktivität des Katalysators 0,3 % Au/ Al₂O₃ IW beim Langzeitstabilitäts-experiment B (Glucosezulaufkonzentration 500 mmol L⁻¹)

Ziel war es, bei verschiedenen Temperaturen die Verweilzeit so einzustellen, dass der Umsatz 92 - 94 % beträgt. Die daraus resultierende Aktivität kann dann in der Arrhenius-Auftragung genutzt werden, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die verwendeten Werte und die Arrhenius-Auftragung sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Für die Arrhenius-Auftragung verwendete Werte aus dem Langzeitexperiment B ($E_A=52 \text{ kJ mol}^{-1}$, Kat 0,3 % Au/ Al₂O₃ IW, Glucosezulaufkonzentration 500 mmol L⁻¹)

T [°C]	VWZ [h ⁻¹]	Umsatz [%]	Spez. Aktivität [mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹]
40	8	93	150
50	4	94	295
60	2,5	94	468
45	6	93	225
55	3	92	433
35	12	91	110



Die ermittelte Aktivierungsenergie von 52 kJ mol⁻¹ ist in erstaunlich guter Übereinstimmung mit der bei der absatzweisen Glucoseoxidation bestimmten Aktivierungsenergie von 54 kJ mol⁻¹ (siehe Kapitel 5.2.3). Daraus kann geschlossen werden, dass die Stofftransporteinflüsse unter den verwendeten Reaktionsbedingungen in dieser Art des kontinuierlichen Betriebs gering sind.

Die Langzeitexperimente, sowohl im absatzweisen als auch im kontinuierlichen Betrieb, zeigen, dass bei hohen Glucosekonzentrationen eine Deaktivierung des Katalysators auftritt. In Kapitel 5.2.4 konnte gezeigt werden, dass nach Reinigung der Glucose eine Erhöhung der Aktivität beobachtet wird.

Deshalb wurde ein Langzeitstabilitätsexperiment durchgeführt, das den Effekt von über Aktivkohle gereinigter Glucose im kontinuierlichen Betrieb untersucht (IW Langzeitexperiment C).

Dazu wurde für den gesamten Versuch eine Verweilzeit von 8 h eingestellt. Zunächst wurde mit der Standardkonzentration von 500 mmol L^{-1} gestartet. Nach einer Einstellungsphase von 2 Tagen wurde auf über Aktivkohle gereinigte Glucose mit gleicher Konzentration umgestellt. Wie in Abbildung 52 zu sehen, steigt die spezifische Aktivität im Vergleich zu unbehandelter Glucose nur geringfügig an und erreicht ebenfalls ein stabiles Niveau.

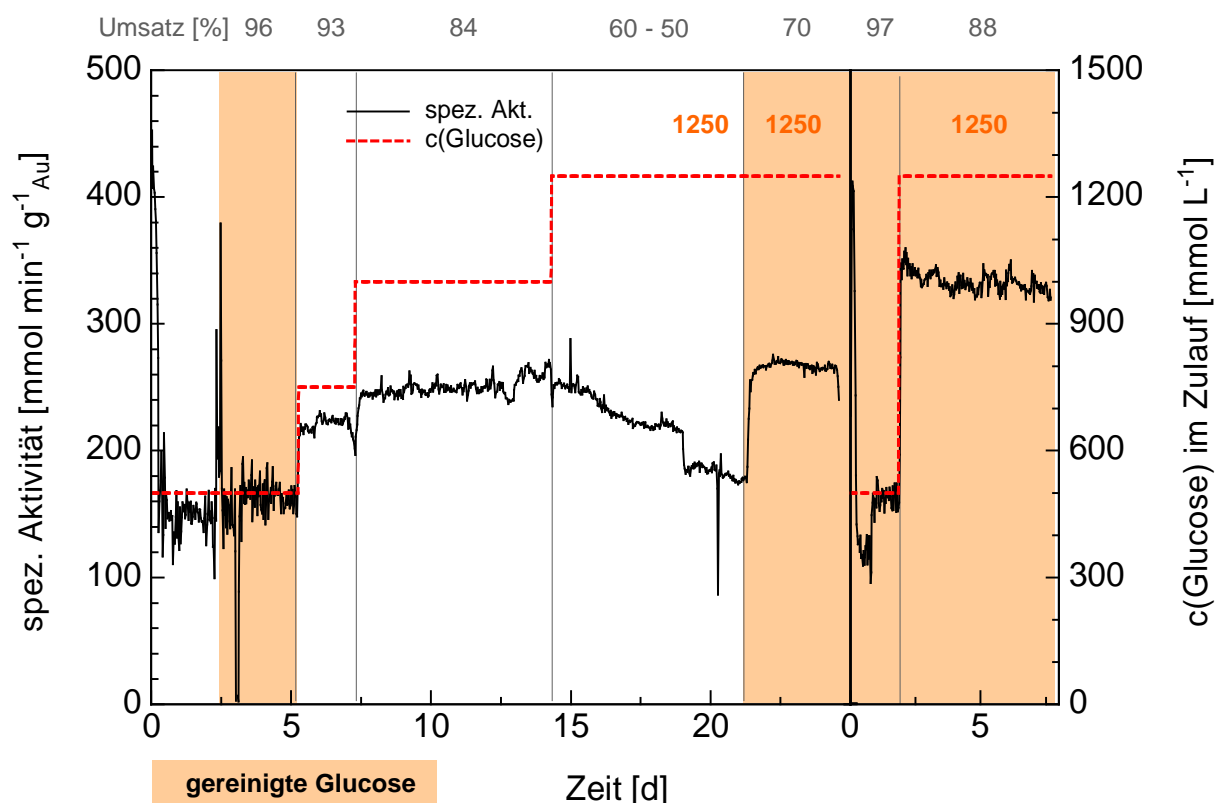


Abbildung 52: Spez. Aktivität des Katalysators $0,3 \text{ \% Au/Al}_2\text{O}_3$ IW beim Langzeitstabilitätsexperiment C und D mit gereinigter Glucose (40°C , Katalysatorkonzentration 2 g L^{-1} , pH 9, VWZ 8 h)

Nach fünf Tagen wurde wieder Glucose ohne gesonderte Reinigung eingesetzt. Die Glucosekonzentration wurde nun schrittweise erhöht. Mit steigender Glucosekonzentration steigt zunächst die spez. Aktivität an und ist bei 750 und 1000 mmol L^{-1} konstant. Bei der Umstellung auf 1250 mmol L^{-1} steigt die Aktivität nicht weiter an, sondern sinkt sogar sofort leicht ab. Aktivität und Umsatz erreichen im Gegensatz zu den niedrigeren Glucosekonzentrationen keinen konstanten Wert, sondern nehmen kontinuierlich ab. Nach 7 Tagen sinkt die Aktivität von anfangs 250 um etwa ein Drittel auf $170 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$. Dies bestätigt die Beobachtung, die bereits bei der absatzweisen Glucoseoxidation und den

vorherigen kontinuierlichen Versuchen gemacht wurde, dass bei hohen Glucosekonzentrationen eine Deaktivierung des Goldkatalysators auftritt.

Am 21. Tag des Versuchs wurde der Zulauf auf gereinigte Glucose der gleichen Konzentration umgestellt. Dies führte zu einer sofortigen Zunahme der Aktivität und des Umsatzes. Mit $270 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$ und 70 % Umsatz lag beides etwas höher als beim Umstellen auf die gleiche Konzentration unbehandelter Glucose. Umsatz und Aktivität der gereinigten Glucose zeigten sich über eine Dauer von 4 Tagen konstant. Leider musste der Versuch aufgrund eines Schlauchdefekts und dem damit verbunden Auslaufen von Katalysator-Reaktionsgemisch-Lösung nach 25 Tagen abgebrochen werden.

Im Versuch D, der ebenfalls in Abbildung 52 dargestellt ist, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen mit frischem IW-Goldkatalysatormaterial nur gereinigte Glucose verwendet. Bei einer Glucosezulaufkonzentration von 500 mmol L^{-1} wurde wie im Vorversuch wieder eine Aktivität von $170 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$ bei 97 % Umsatz erreicht.

Bei Umstellen auf 1250 mmol L^{-1} gereinigter Glucose stieg die Aktivität jedoch deutlich an und blieb ohne Aktivitätsverlust über 5 Tage stabil. Mit $340 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$ bei 88 % Umsatz war die katalytische Aktivität jedoch deutlich höher als beim Versuch C, bei dem unter gleichen Bedingungen die Aktivität nur $270 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Au}}$ bei 70 % Umsatz betrug. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass im Versuch C vor den Einsatz gereinigter Glucose unbehandelte Glucose in hoher Konzentration verwendet wurde, bei der eine Deaktivierung stattfand. Trotz einer Reaktivierung durch die Verwendung von gereinigter Glucose und Stabilisierung der Aktivität scheint eine teilweise nicht reversible Deaktivierung verursacht worden zu sein, da die Aktivität niedriger ist als bei Versuch D.

Dies bestätigt die Ergebnisse der absatzweisen Oxidation im Druckreaktor (Kapitel 5.2.4). Dort wurde ebenfalls bei der Verwendung von unbehandelter Glucose eine Deaktivierung des Katalysators bei hohen Glucosekonzentrationen festgestellt, bis hin zur vollständigen Deaktivierung. Durch Umstellen auf die niedrigere Konzentration und Calcinieren des Katalysators konnte dieser teilweise regeneriert werden, jedoch nicht vollständig. Auch im Druckreaktor führte der Einsatz von gereinigter Glucose zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivität.

Um auszuschließen, dass Goldpartikelwachstum oder Goldleaching die Ursache der Deaktivierung bei Versuch C waren, wurden TEM-Aufnahmen des IW-Goldkatalysators vor und nach 25 Tagen Einsatz in der kontinuierlichen Glucoseoxidation gemacht (Abbildung 53 und 54). Die Ergebnisse zeigen, dass kein Goldleaching auftrat und die Goldpartikelgröße mit 1,3 - 5 nm auch nach langem kontinuierlichem Einsatz unter diesen Reaktionsbedingungen unverändert bleibt.

Der Goldgehalt des Katalysators wurde vor und nach Einsatz mittels ICP bestimmt und entsprach 0,3 % Au.

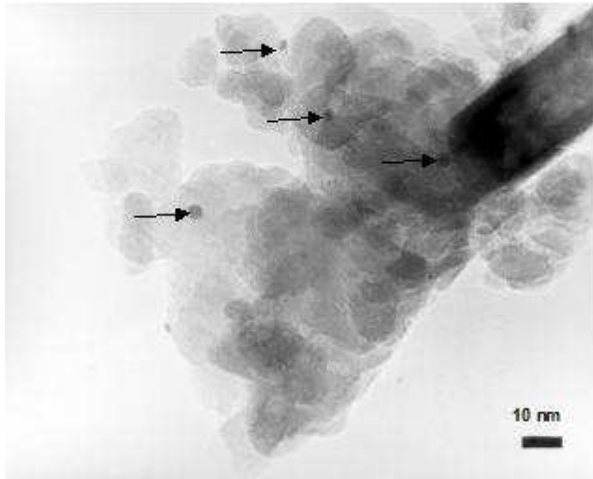


Abbildung 53: TEM-Aufnahme des 0,3 % Au IW Urea Katalysators vor Einsatz in der kontinuierlichen Glucoseoxidation (Au-Größe 1,3 - 5 nm)

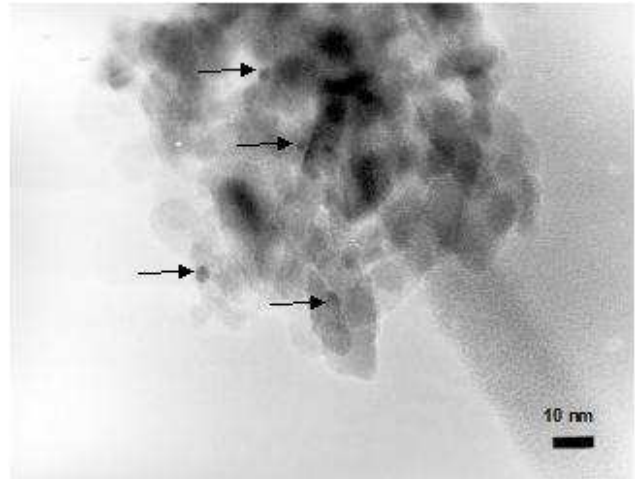


Abbildung 54: TEM-Aufnahme des 0,3 % Au IW Urea Katalysators nach 25 Tagen Einsatz in der kontinuierlichen Glucoseoxidation (Au-Größe 1,3 - 5 m)

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die Deaktivierung des Goldkatalysators durch die Begleitstoffe in der Glucose verursacht wird. Die Deaktivierung ist zum einen teilweise reversibel (Fouling) und zum anderen permanent (Vergiftung). Dies entspricht den Ergebnissen bei der absatzweisen Langzeitstabilitätsuntersuchung.

6 Oxidation von Polyethylenglycolen (PEGs)

Zwei Varianten von Polyethylenglycolen wurden in der katalytischen Alkoholoridation untersucht. Zum einen das Polyethylenglycol PEG M 1000 mit einer primären Alkoholfunktion, zum anderen das Polyethylenglycol PEG S 2000 mit zwei primären Alkoholfunktionen und der doppelten Molaren Masse. Verwendet wurden sowohl reine Goldkatalysatoren als auch Gold-Bimetallkatalysatoren.

6.1 Oxidation von PEGs mit einer Alkoholfunktion an Goldkatalysatoren

6.1.1 Oxidation von PEG M 1000 an Gold-Screeningkatalysatoren

Die primäre Alkoholfunktion des Polyethylenglycol M 1000 ($\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $n: 22$; mittlere Molmasse 1000 g mol^{-1}) soll mit Goldkatalysatoren selektiv zur Carbonsäure oxidiert werden. Als Trägermaterial werden verschiedene Titandioxidträgermaterialien (Hombikat F01, Rutil, P25) und ein Aluminiumoxidträger (KR90) verwendet. Als Herstellungsmethoden dienen DP Urea, DP NaOH, IW, um nach einem geeigneten Katalysator für die Oxidation dieses Substrates zu suchen. Für alle Katalysatoren wurde ein Zielgoldgehalt von 1 % angestrebt. Bei der Herstellungsmethode DP NaOH kann nicht das gesamte Gold auf dem Träger aufgebracht werden. Die aufgebrachte Menge hängt zusätzlich vom Trägermaterial ab. Zusätzlich zu den hier hergestellten Goldkatalysatoren werden kommerzielle Goldkatalysatoren von MINTEK und WGC eingesetzt.

Da die Selektivität für alle Goldkatalysatoren mit $\geq 97\%$ sehr gut ist, kann über den NaOH-Verbrauch die PEG-Oxidation über den Reaktionszeitraum verfolgt werden und die spez. Aktivitäten daraus bestimmt werden. Abbildung 55 zeigt exemplarisch die Titrationskurven der PEG M 1000 Oxidation mit Goldkatalysatoren nach verschiedenen Herstellungsmethoden auf dem Trägermaterial P 25.

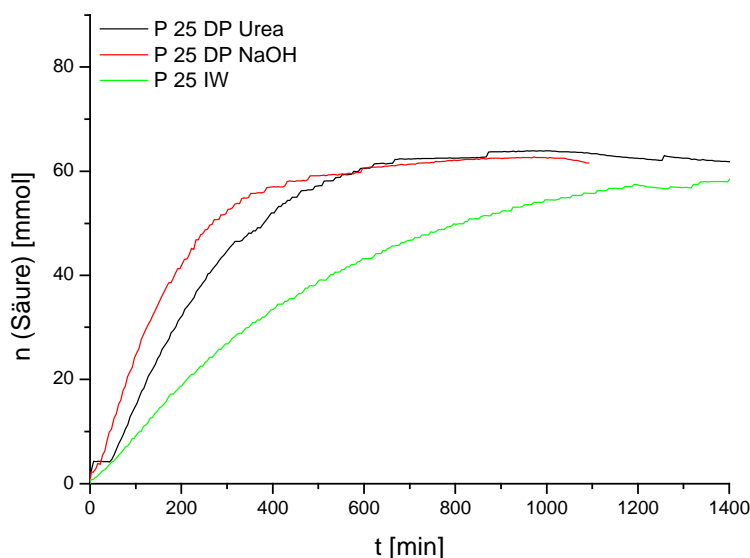


Abbildung 55: Titrationskurven des Trägermaterials P 25 beim Au-Katalysatorscreening (5 % PEG M 1000, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, pH 11, 4 g Katalysator)

Nach dem Einsatz in der PEG M 1000 Oxidation (20 h Reaktionszeit) wurden die Reaktionslösungen vom Katalysator abgetrennt und mittels ICP auf gelöstes Au und Ti bzw. Al untersucht. Einige der Reaktionslösungen wiesen eine rosa bis rote Färbung auf. Dies sind auch die Lösungen, die entsprechend ICP Untersuchung Goldleaching aufweisen.

In Tabelle 25 sind zusammengefasst alle erhaltenen Ergebnisse der eingesetzten Katalysatoren aufgeführt. Aufgelistet sind die erhaltenen Goldgehalte nach der Herstellung des Katalysators, die spez. Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren bezogen sowohl auf die reale Goldmenge (a_{Au}) des Katalysators als auch auf die angezielte, d.h. eingesetzte, Goldmenge ($a_{\text{Au(Ziel)}}$), die Selektivität, der Umsatz nach 20 Reaktionszeit und die gemessenen Gold- und Trägermaterialgehalte in der Reaktionslösung.

Tabelle 25: Au-Katalysatorscreening für die Oxidation von PEG M 1000 unter Standardbedingungen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4g Katalysator)

Katalysator	Au [%]	a_{Au} [mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	$a_{\text{Au(Ziel)}}$ [mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	Au-Leaching [mg L ⁻¹]	Träger- Leaching [mg L ⁻¹]	U _{20h} [%]	S _{20h} [%]
Homb IW	1,0	0,5*	0,5	0,3	Ti: 0	53	100
Homb DP Urea	1,0	0,1*	0,1	0	Ti: 0,4	6	100
Homb DP NaOH	0,9	0,6*	0,5	1,7	Ti: 0	51	98
Rutil IW	1,0	0,3*	0,3	1,9	Ti: 0	38	100
Rutil DP Urea	1,0	4,0	4,0	0,3	Ti: 0	98	100
Rutil DP NaOH	0,16	0,3*	0,1	1,5	Ti: 0	5	97
P25 IW	1,0	1,0	1,0	0	Ti: 0	84	99
P25 DP Urea	1,0	3,3	3,3	0	Ti: 0	100	100
P25 DP NaOH	0,9	5,3	4,7	0	Ti: 0	100	97
KR90 DP Urea	2,5	40,0	40,0	0	Al: 709	100	98
Au-TiO ₂ (WGC)	1,5	5,9	-	0	Ti: 0	100	100
Au-TiO ₂ (Mintek)	1,0	6,2	-	0	Ti: 0	100	99

*Aktivität im Bereich 0 bis Umsatz nach 20 h

Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abbildung 56 das aufgetretene Goldleaching der verschiedenen Katalysatoren und die erreichten spezifischen Aktivitäten, die aus den Titrationskurven ermittelt wurden, dargestellt. Alle auf Hombikat F01 und Rutil hergestellten Katalysatoren zeigen Goldleaching und/oder geringe Aktivitäten und sind somit ungeeignet. Nur die P 25 geträgerten Katalysatoren weisen kein Gold und Titan in der Reaktionslösung auf und sind somit für diese Reaktion geeignet.

Die höchste Aktivität unter den titandioxidgeträgerten Katalysatoren zeigte der P 25 DP NaOH Katalysator. Die Herstellungsmethode DP NaOH hat jedoch den Nachteil, dass Goldverluste während der Herstellung auftreten und damit der Goldgehalt eines Katalysators schwer zu kontrollieren ist. Außerdem ist es meist nicht möglich, einen Katalysator mit reproduzierbarem Goldgehalt herzustellen. Die in der Literatur beschriebenen Probleme bei dieser Herstellungsmethode [133-136] können bestätigt werden.

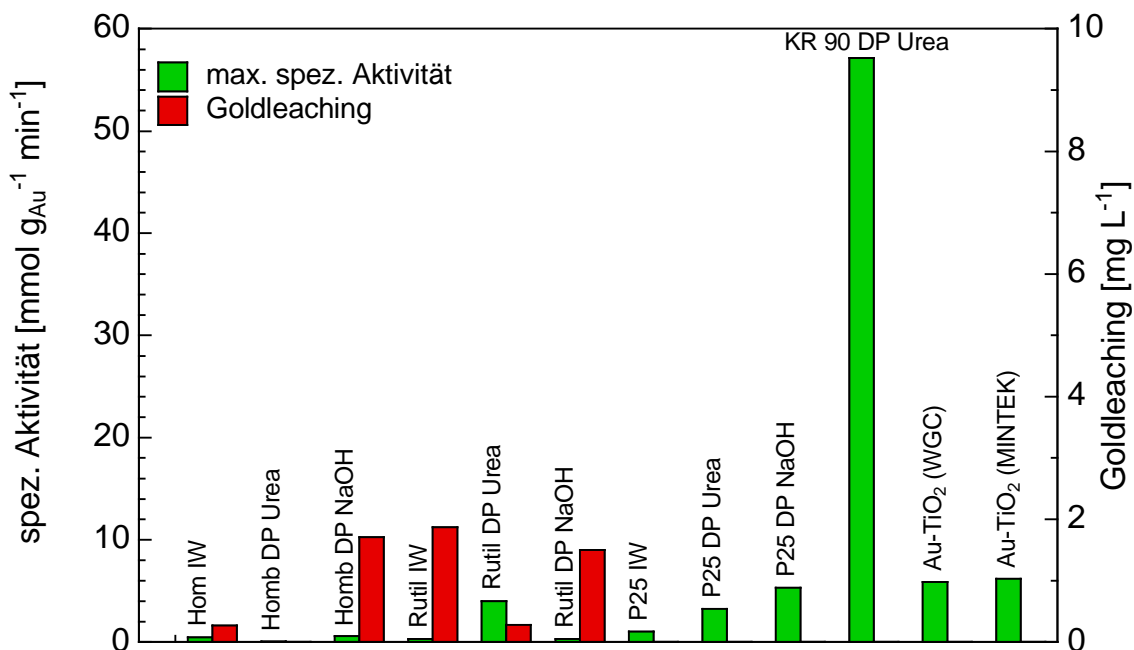


Abbildung 56: Aktivität und Goldleaching der Au-Katalysatoren beim Screening für die Oxidation von PEG M1000 unter Standardbedingungen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Katalysator)

Von den P 25 Katalysatoren hat der DP Urea Katalysator die zweitbeste Aktivität. Diese Herstellungsmethode zeigt keine Goldverluste, ist reproduzierbar und somit sehr geeignet. Der Katalysator zeigt eine gute Aktivität bei der Umsetzung von PEG M 1000, und es tritt weder Gold- noch Titanleaching auf.

Die beiden kommerziellen Goldkatalysatoren auf Titanoxid zeigen mit $6 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Au}}^{-1}$ etwa eine ähnliche Aktivität wie der P25 DP NaOH Katalysator und zeigen ebenfalls kein Goldleaching. Damit sind die selbst hergestellten Goldkatalysatoren ähnlich aktiv, wie die kommerziell erhältlichen und werden für die weiteren Versuche verwendet.

Der zusätzlich getestete aluminiumoxidgeträgerte DP Urea Katalysator zeigte unter den Reaktionsbedingungen mit Abstand die höchste Aktivität. Aluminiumoxid ist jedoch unter stark basischen Bedingungen nicht stabil, und es tritt daher deutliches Aluminiumleaching auf. Da die Aktivität jedoch so hoch ist, wurde dieser Katalysator bei niedrigeren pH-Werten untersucht, bei denen ein Aluminiumleaching geringer ausfallen sollte.

6.1.2 Aluminiumoxidgeträgerter Goldkatalysator (Au KR 90 DP Urea)

Nachdem der aluminiumoxidgeträgerte Goldkatalysator im Screening eine so hohe Aktivität zeigte, wurde untersucht, ob dieser Katalysator auch in einem pH-Bereich eine gute Aktivität aufweist, in dem dieses Trägermaterial stabil ist. Deshalb wurde die Abhängigkeit der Aktivität bei der Oxidation von PEG M 1000 mit dem aluminiumoxidgeträgerten Katalysator KR 90 DP Urea im pH-Bereich von 9 bis 11 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 dargestellt. Für jeden pH-Wert wurde die Aluminiumkonzentration in der Reaktionslösung bestimmt. Goldleaching trat nicht auf. Zu erkennen ist, dass diese Reaktion stark pH-abhängig ist. Die Erniedrigung des pH-Wertes um 1, führt zu einer Abnahme der

Aktivität mit dem Faktor 10. Damit liegt die Aktivität im Bereich des P 25 DP Urea Katalysators. Die in der Literatur beschriebene starke pH-Abhängigkeit der katalytischen Alkoholoxidation [11,64,90,91,93,137] kann für dieses Edukt bestätigt werden. Obwohl das Aluminiumleaching mit sinkendem pH-Wert abnimmt, beträgt die Aluminiumkonzentration in der Reaktionslösung bei pH 9 immer noch 35 mg/L und macht damit diesen Katalysator ungeeignet. Die Ursache für das Al-Leaching liegt in der Kombination aus pH 9 und der Reaktionstemperatur von 80°C. In der Glucoseoxidation bei 40°C und pH 9 ist Aluminiumoxid stabil.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss des Drucks auf die Oxidation von PEG M 1000 unter Verwendung des KR-90 DP Urea Katalysators (Abbildung 58), um eine mögliche Anwendung bei hohen Drücken zu prüfen. Die Reaktionen wurden daher unter Standardbedingungen, jedoch bei pH 9 und im Druckbereich von 1,5 bis 8 bar durchgeführt. Die Aktivität ist im gesamten Bereich sehr niedrig ($<1 \text{ mmol g}_{\text{Au}}^{-1} \text{ min}^{-1}$) und kann als annähernd konstant angesehen werden. Bei allen Druckversuchen trat leichtes Aluminiumleaching auf. Die Aluminiumkonzentration in den Reaktionslösungen betrug ca. 30–40 mg/L. Da die Aktivität mit kleinerem pH-Wert stark abnimmt und trotzdem Aluminiumleaching auftritt, wurden keine weiteren Versuche mit diesem Katalysator durchgeführt.

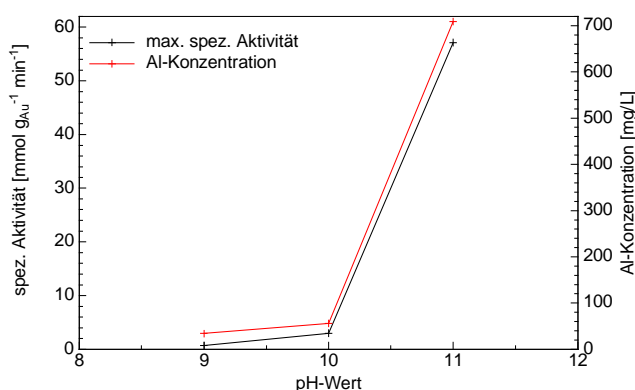


Abbildung 57: Abhängigkeit der Aktivität und Al-Konzentration in der Reaktionslösung vom pH-Wert (5 % PEG M 1000, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au KR-90DP Urea Katalysator)

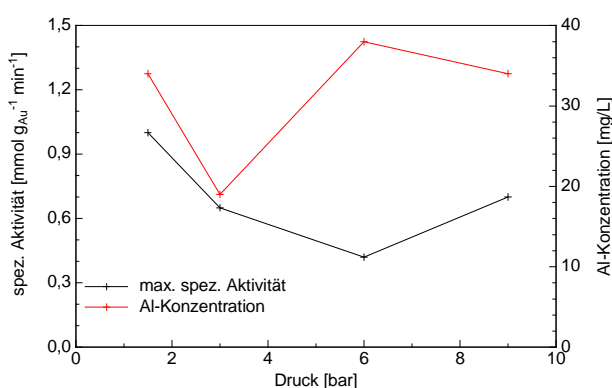


Abbildung 58: Abhängigkeit der Aktivität und der Al-Konzentration in der Reaktionslösung vom Sauerstoffpartialdruck (5 % PEG M 1000, 80°C, pH 9, 4 g Au KR-90 DP Urea Katalysator)

6.1.3 Titanoxidgeträgerter Goldkatalysator (Au P 25 DP Urea)

Der zweite Katalysator, der aus dem Screening ausgewählt wurde, ist der P 25 DP Urea Katalysator. Mit diesem Katalysator wurde die Abhängigkeit der Aktivität vom Druck, der PEG-Konzentration und der Temperatur untersucht.

Abbildung 59 zeigt den Einfluss des Druckes auf die Oxidation von PEG M 1000 mit dem P 25 DP Urea Katalysator. Im Gegensatz zu dem KR-90 DP Urea Katalysator ist hier eine geringe Druckabhängigkeit zu erkennen. Mit steigendem Druck steigt auch die spezifische Aktivität, abgesehen vom Ausreißer bei 6 bar. Nur bei der Umsetzung mit 9 bar Sauerstoffpartialdruck wurde nach 22 h Vollumsatz erreicht.

Bei der Oxidation der Alkoholfunktionen von Glycerin mit Au/C- Katalysatoren wurde ebenfalls eine nur geringe Druckabhängigkeit im Bereich zwischen 4 und 10 bar beobachtet [90]. Diese geringe Druckabhängigkeit der katalytischen Aktivität ist ein Hinweis auf eine kleine Reaktionsordnung bezüglich des Sauerstoffs und darauf, dass keine Stofftransportlimitierung beim Sauerstoff vorliegt. Bei heterogen katalysierten Reaktionen liegen die Reaktionsordnungen häufig zwischen 0 und 1 [1] und werden bedingt durch die Adsorption der Reaktanden an die aktiven Zentren. Mit steigender Adsorptionsstärke sinkt in der Regel die Reaktionsordnung.

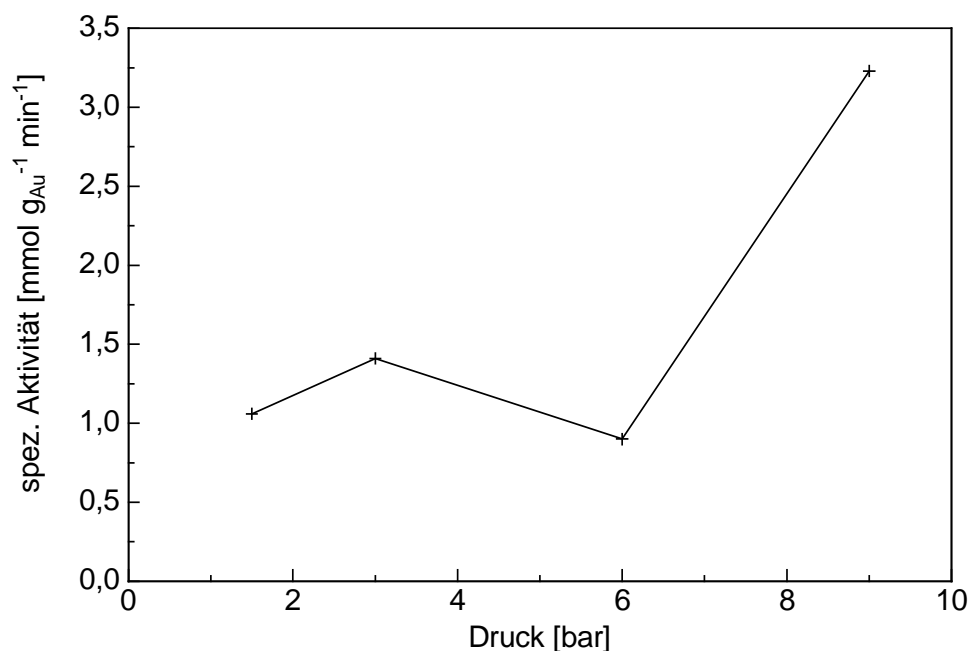


Abbildung 59 Abhängigkeit der Aktivität vom Sauerstoffpartialdruck bei der Oxidation von PEG M 1000 (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 4 g Au P 25 DP Urea)

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der PEG M 1000 Konzentration auf die Aktivität. Die Katalysatormenge und Reaktionszeit wurden für diese Versuche den Konzentrationen angepasst und sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Reaktionszeit wurde so gewählt, dass der Umsatz mindestens 98 % beträgt.

Tabelle 26: Katalysatormenge Au P25 DP Urea und Reaktionsdauer für verschiedene PEG M 1000 Konzentrationen (80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Eduktkonzentration [%]	Katalysatormenge [g]	Edukt-Kat-Verhältnis [g mg _{Au} ⁻¹]	Reaktionszeit [h]	S [%]
5	4	1,3	22	99
10	4	2,5	41	98
20	6	3,3	68	97
50	9	5,6	71	97

Abbildung 60 zeigt die ermittelten Aktivitäten für die verschiedenen PEG M 1000 Konzentrationen. Bei keiner der durchgeführten Oxidationen trat Gold- oder Titanleaching auf.

Eine eindeutige Abhängigkeit der Aktivität von der Eduktkonzentration ist nicht zu erkennen. Wie beim Sauerstoff liegt daher auch für das zweite Edukt PEG M 1000 eine niedrige Reaktionsordnung vor.

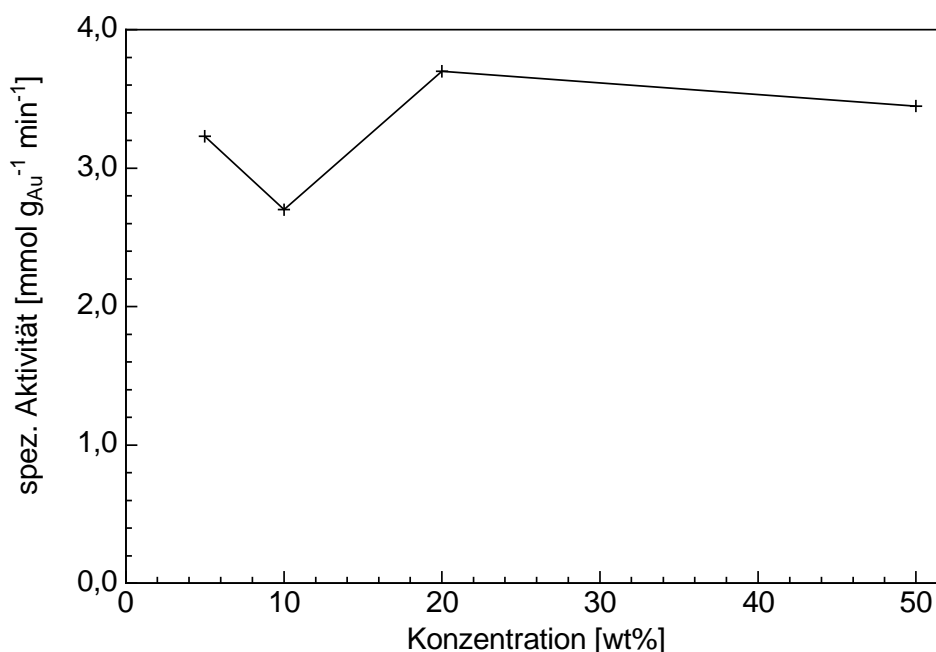


Abbildung 60: Abhängigkeit der Aktivität von der Eduktkonzentration bei der Oxidation von PEG M 1000 (Au P 25 DP Urea, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 80°C, pH 11)

Aus den Versuchen mit dem aluminiumoxidgetragenen Goldkatalysator ging hervor, dass die Aktivität stark pH-Wert abhängig ist. Möglich wäre daher, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in dieser Reaktion entweder die Deprotonierung des Alkohols oder die Desorption der entstehenden Säure vom Katalysator sind, die durch deren Deprotonierung unterstützt werden könnte. Eine nicht ausreichende Desorption des Produkts, d. h. der Säure, könnte zu einer Katalysatordeaktivierung führen.

Die Katalysatormenge der Konzentrationsversuche wurde nicht proportional mit der Eduktmenge erhöht, was in einem steigenden Edukt-Katalysator-Verhältnis mit steigender Konzentration resultiert. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass eine Verringerung der Katalysatorkonzentration nicht zu einer Erhöhung der spezifischen Aktivität führt und die Reaktion am Katalysator nicht stofftransportlimitiert ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Oxidation von PEG M 1000 an Goldkatalysatoren in technisch relevanten Konzentrationen (50%) mit sehr hoher Selektivität (97%) möglich ist. Die Konzentration kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, da zur pH-Regelung eine bestimmte Menge an Wasser nötig ist. Außerdem ist entsprechend des Mechanismus' Wasser zur Bildung der korrespondierenden Carbonsäure notwendig.

Um die Temperaturabhängigkeit der PEG M 1000 Oxidation zu untersuchen, wurde die Aktivität im Temperaturbereich 60 - 80°C untersucht (Abbildung 61). Höhere Temperaturen sind mit der verwendeten pH-Regelung nicht möglich. Bei 70°C wurde nach 20 h nur ein Umsatz von 46 % erreicht, bei 60°C wurde nach 20 h nur ein Umsatz von 10 % erreicht.

Aus der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 62). lässt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 92 \text{ kJ/mol}$ errechnen. Dieser hohe Wert deutet darauf hin, dass die PEG M 1000 Reaktion im untersuchten Bereich nicht von Stofftransportvorgängen beeinflusst wird [71]. Die Aktivierungsenergie liegt deutlich höher als die bei der Oxidation der Aldehydgruppe von Glucose bestimmte Aktivierungsenergie von 54 kJ/mol . Daher kann angenommen werden, dass die Deprotonierung des Alkohols mehr Energie erfordert als die Oxidation des Aldehyds.

Der Vergleich der Aktivierungsenergie dieser Alkoholorxidation mit der in der Literatur beschriebenen Glycerolorxidation, zeigt, dass dort die Aktivierungsenergie nur 50 kJ/mol beträgt [90]. Bei der Glycerolorxidation wurde jedoch die gesamte Menge Lauge bereits zu Beginn der Reaktion zugegeben. Möglicherweise hatte die verbesserte Deprotonierung des Alkohols unter diesen Bedingungen eine Absenkung der Aktivierungsenergie zur Folge.

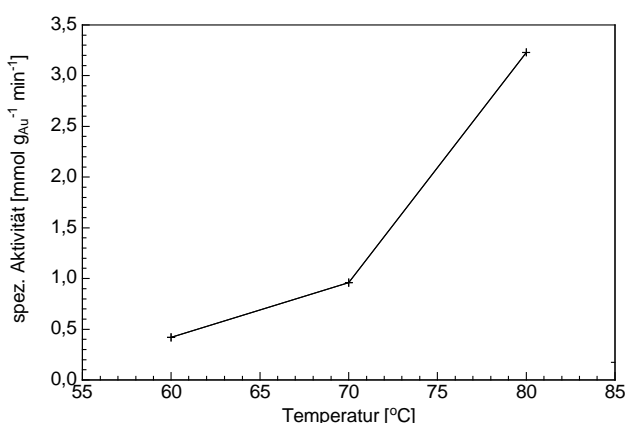


Abbildung 61: Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur bei der Oxidation von PEG M 1000 (5 % Edukt, 4 g Au P 25 DP Urea, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

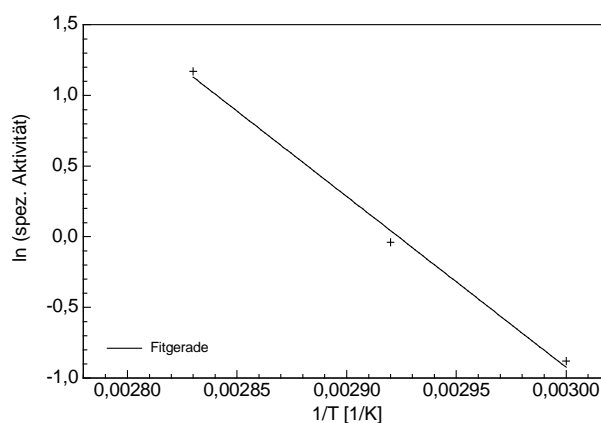


Abbildung 62: Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit bei der Oxidation von PEG M 1000 ($E_A = 92 \text{ kJ/mol}$)

6.1.4 Langzeitstabilitätsuntersuchung

Der Au P 25 DP Urea Katalysator wurde in repeated batches eingesetzt, um die Langzeitstabilität zu testen. Die Aktivitäten der Einsätze sind in Abbildung 63 dargestellt.

Bereits im zweiten Einsatz beträgt die Aktivität nur noch etwa 40 % des ersten Einsatzes. Im dritten Einsatz zeigt der Katalysator nur noch eine sehr geringe Aktivität. Der Umsatz nach 22 h betrug lediglich 59 %, während es nach dem zweiten Einsatz noch 94 % waren. Die Selektivität blieb unbeeinflusst und betrug in den Versuchen nach HPLC Analyse $\geq 99 \%$.

Die Abnahme der Aktivität kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte sich der Katalysator verändern (z.B. Partikelgröße des Goldes), zum anderen könnten Verunreinigungen zur Vergiftung des Katalysators führen.

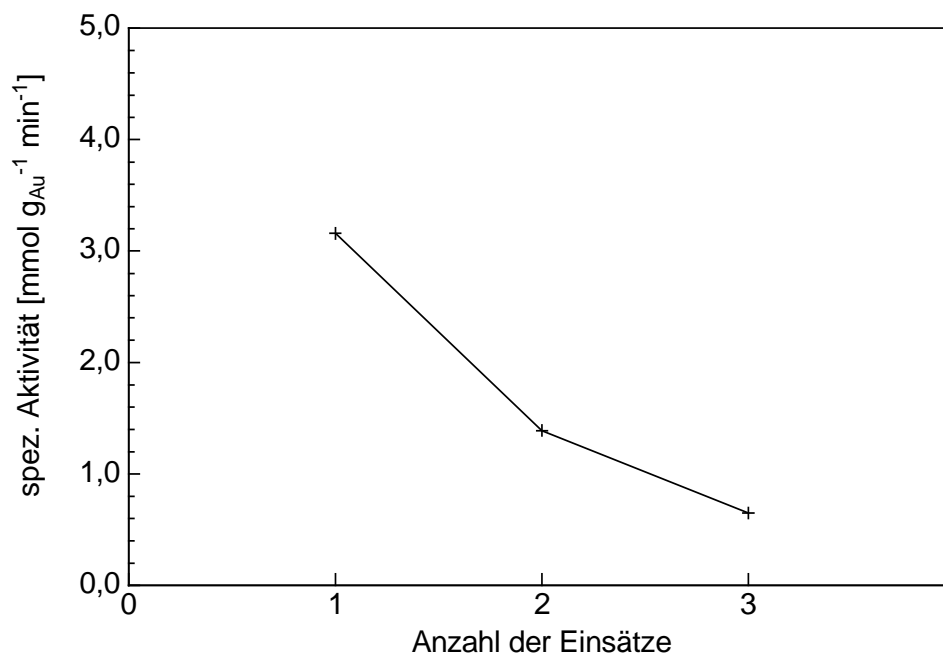


Abbildung 63: Langzeitstabilitätsuntersuchung der Oxidation von PEG M 1000 (5 % Edukt, 4 g Au P 25 DP Urea, pH 11, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Abbildung 64 zeigt die TEM-Aufnahme des Katalysators vor dem ersten Einsatz. Die Probe enthält Goldpartikel in einem Größenbereich von 5 bis 10 nm. Nach wiederholtem Einsatz in drei Umsetzungen beträgt die Größe der Goldpartikel der Katalysatorprobe 5 bis 15 nm (Abbildung 65) und liegt somit im gleichen Größenbereich wie die Probe vor dem ersten Einsatz. Bei TEM-Aufnahmen wird immer nur ein kleiner Bereich des Katalysators untersucht. Die Abweichungen beider Proben zueinander sind zu gering, um sie als Ursache für die Deaktivierung zu werten. Sintern der Partikel als Grund für den Aktivitätsabfall des Katalysators bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung ist daher unwahrscheinlich.

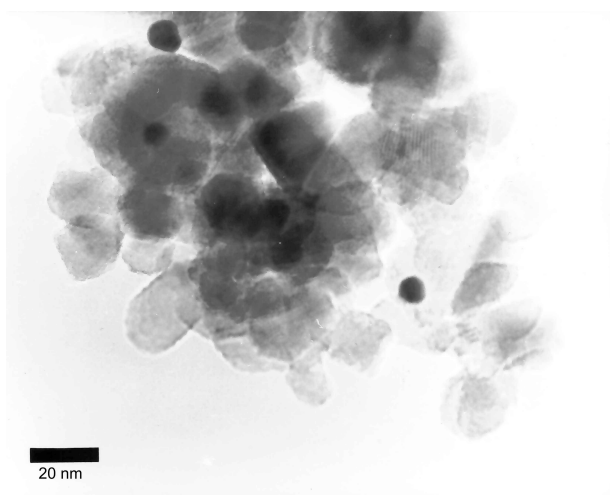


Abbildung 64: TEM-Aufnahme des Au P 25 DP Urea Katalysators vor Einsatz in der PEG M 1000 Oxidation

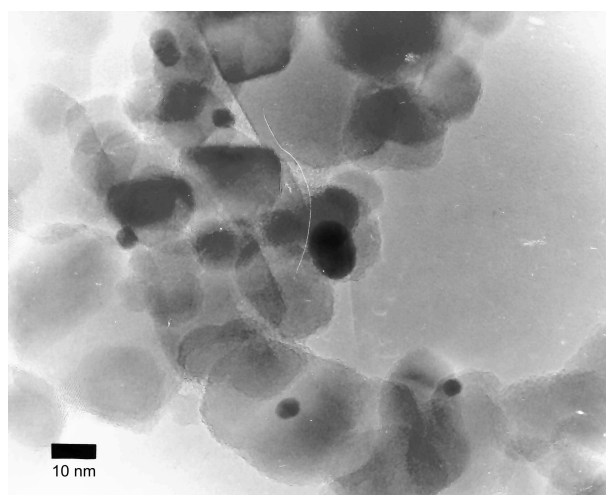


Abbildung 65: TEM-Aufnahme des Au P 25 DP Urea Katalysators nach 3 Einsätzen in der PEG M 1000 Oxidation

Die starken Aktivitätsverluste des Katalysators bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung haben vermutlich eine andere Ursache. So gibt die HPLC Analyse des Edukts einen Hinweis auf eine enthaltene Verunreinigung (Abbildung 66). Im Chromatogramm erscheint nicht nur der Hauptpeak und die drei Systempeaks (verursacht durch Einspritzung und Lösungsmittel), sondern ein weiterer, breiter Peak.

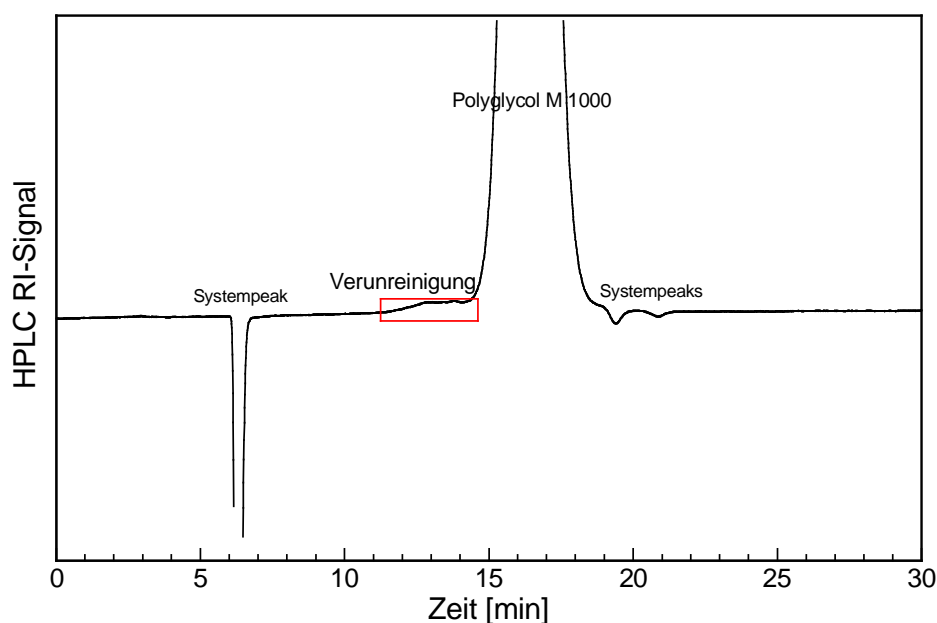


Abbildung 66: HPLC-Chromatogramm des Eduktes PEG M 1000

Diese Verunreinigung könnte eine Deaktivierung des Katalysators hervorrufen. Im Folgenden wurde daher ein anderes PEG untersucht, PEG S 2000, das in der HPLC keinen Hinweis auf Verunreinigungen zeigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Oxidation der primären Alkoholfunktion von PEG M 1000 zur korrespondierenden Carbonsäure mit den hergestellten Goldkatalysatoren unter sehr guter Selektivität möglich ist. Aus dem Katalysatorscreening gehen zwei Katalysatoren mit reproduzierbarer Herstellbarkeit und Aktivität hervor:

- Au KR 90 DP Urea (2,5 % Gold auf Al_2O_3)
- Au P 25 Urea (1 % Gold auf TiO_2)

Da das Trägermaterial des Au KR 90 DP Urea Katalysators bei pH 11 jedoch nicht stabil ist und eine Verringerung des pH-Wertes zu einem starken Aktivitätseinbruch führt, ist dieser Katalysator für technische Anwendungen ungeeignet.

Die Untersuchungen mit dem Katalysator Au P 25 zeigen, dass weder der Sauerstoffpartialdruck, noch die PEG M 1000 Konzentration im untersuchten Bereich einen starken Einfluss auf die Aktivität haben. Eine deutliche Aktivitätssteigerung bewirkt jedoch die Temperaturerhöhung. Das Edukt PEG M 1000 kann mit diesem Katalysator bei 80°C in technisch relevanten Konzentrationen (50 %) selektiv zur Monosäure oxidiert werden. Die repeated batches-Versuche zeigen, dass P 25 DP Urea unter den gegebenen Reaktionsbedingungen noch keine ausreichende Langzeitstabilität aufweist. Die Verunreinigung im Edukt könnte für die starken Aktivitätsverluste verantwortlich sein.

6.2 Oxidation von PEGs mit zwei Alkoholfunktionen an Goldkatalysatoren

Das Polyethylenglycol PEG S 2000 hat große strukturelle Ähnlichkeit mit PEG M 1000. Beide Substanzen verfügen über eine lange Polyethylenoxidgruppe und primäre Alkoholfunktionen. Die chemische Ähnlichkeit beider Substanzen lässt auch ein vergleichbares Verhalten bei der Oxidation vermuten. Daher wurden die Versuche für die Optimierung der Reaktionsbedingungen der PEG S 2000 Oxidation mit dem aus dem Screening für PEG M ausgesuchten Katalysator P 25 DP Urea und P 25 DP NaOH durchgeführt. PEG S 2000 weist im Gegensatz zu PEG M 1000 keine Verunreinigungen im HPLC-Chromatogramm auf und ist deshalb für systematische Untersuchungen besser geeignet.

Da PEG S 2000 zwei primäre Alkoholfunktionen besitzt, die beide oxidiert werden, wird während der Reaktion sowohl die Mono- als auch die Disäure gebildet. Ein Umsatz von 100 % Edukt entspricht also nicht der vollständigen Oxidation aller OH-Gruppen. Bei keiner der nachfolgend durchgeführten Oxidationen trat Gold- oder Titanleaching auf.

6.2.1 Variation der Reaktionsparameter

Im Folgenden wurde die Abhängigkeit der Aktivität der PEG S 2000 Oxidation von der Katalysatorkonzentration, der PEG-Konzentration, dem Druck, der Temperatur und dem pH-Wert untersucht.

Durch die Variation der Katalysatormenge kann geprüft werden, ob im untersuchten Bereich Stofftransportlimitierungen bestehen. Deshalb wurde die Katalysatormenge unter Standardreaktionsbedingungen variiert (2 bis 8 g Au P 25 DP Urea).

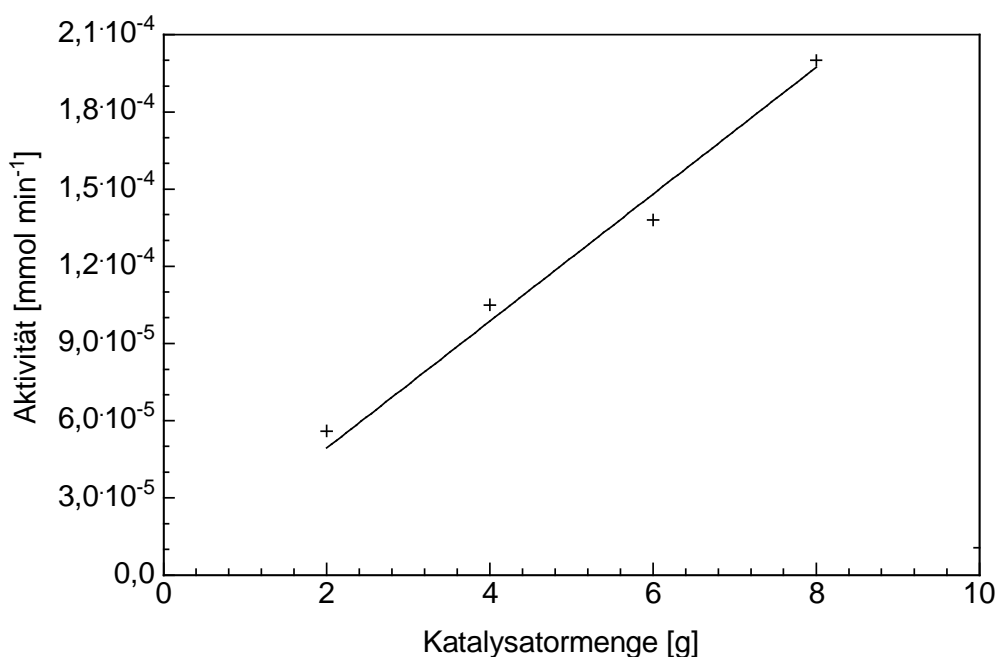


Abbildung 67: Aktivität bei der Oxidation von PEG S 2000 bei unterschiedlichen Katalysatormengen (Au P 25 DP Urea, pH 11, 80°C, 5 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Abbildung 67 zeigt die ermittelten Aktivitäten, nicht die spezifischen Aktivitäten, bei der Verwendung verschiedener Katalysatormengen. Mit zunehmender Katalysatormenge steigt auch die Aktivität des Katalysators P 25 DP Urea linear an. Daher kann eine Stofftransportlimitierung im untersuchten Bereich ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss der Eduktkonzentration auf die Aktivität des Au P 25 DP Urea Katalysators zu ermitteln, wurde diese im Bereich 5- 50 % variiert. Die Katalysatormenge wurde mit steigender Konzentration erhöht, um auswertbare Umsätze zu erreichen. Eine Übersicht der Ergebnisse gibt Tabelle 27.

Tabelle 27: Katalysatormenge Au P25 DP Urea und Reaktionsdauer für verschiedene PEG S 2000 Konzentrationen (80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Eduktkonzentration [%]	Katalysatormenge [g]	Edukt-Kat-Verhältnis [g mg _{Au} ⁻¹]	Reaktionszeit [h]	S _{Disäure} [%]
5	6	0,8	22	100
10	8	1,3	22	99,6
20	10	2,0	46	95,0
50	18	2,7	22	99,9

Bei 5, 10 und 50 % wurde nach 22 h Vollumsatz zur Disäure erreicht. Bei 20 % wurde nach 46 h abgebrochen. Die Selektivität zur Disäure betrug 95 %. Die restlichen 5 % lagen noch als Monosäure vor. Die Aktivität des Katalysators Au P 25 DP Urea nimmt unter Nichtberücksichtigung der als Ausreißer zu betrachteter Umsetzung von 20 % PEG S mit zunehmender Eduktkonzentration zu (Abbildung 68).

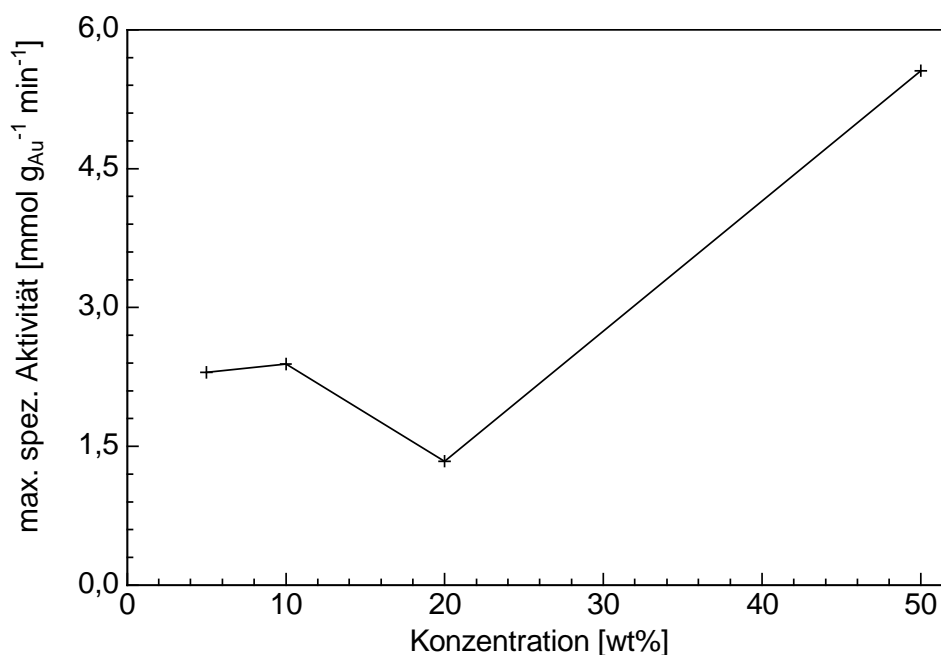


Abbildung 68: Spezifische Aktivität bei unterschiedlichen Eduktkonzentrationen in der Oxidation von PEG S 2000 (Au P 25 DP Urea, pH 11, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Die Oxidation von PEG S 2000 ist in technisch relevanten Konzentrationen bis 50 % mit einer Selektivität von 99,9 % und einem Umsatz von 100 % möglich. Wie bei der PEG M 1000 Oxidation ist jedoch auch hier der Einfluss der Konzentration gering.

Um den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Aktivität des Au P 25 DP Urea Katalysators zu ermitteln, wurde dieser im Bereich 1,5 - 8 bar variiert. Die Selektivität und der Umsatz betrugen für alle Reaktionen nach 22 h Reaktionszeit 100 %. Abbildung 69 zeigt den Verlauf der spezifischen Aktivität in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes. Die Aktivität steigt mit steigendem Druck leicht an, ist aber bereits ab 3 bar annähernd konstant. Die Druckabhängigkeit ist im Vergleich zur PEG M 1000 Oxidation mit gleichem Katalysator geringer.

Auch hier gilt, die geringe Druckabhängigkeit der spezifischen Aktivität ist ein Hinweis auf eine kleine Reaktionsordnung für Sauerstoff und darauf, dass keine Stofftransportlimitierung bei Sauerstoff vorliegt. Auch hier kann eine Reaktionsordnung zwischen 0 und 1 vermutet werden.

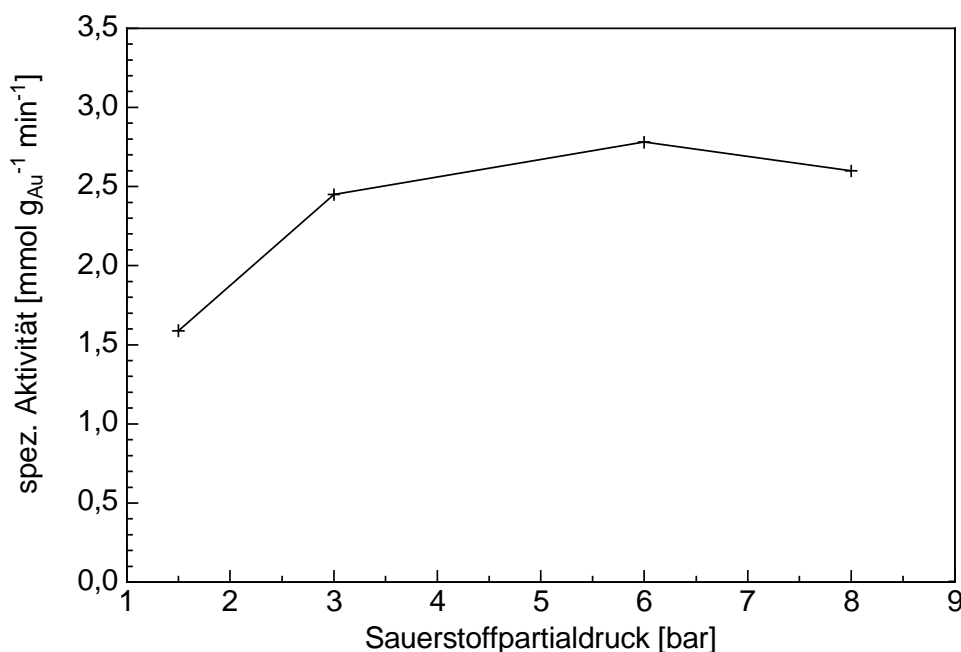


Abbildung 69: Spezifische Aktivität bei der Oxidation von PEG S 2000 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (Au P 25 DP Urea, pH 11, 80°C, 5 % Edukt)

Um die Temperaturabhängigkeit der PEG S 2000 Oxidation zu untersuchen wurde die Aktivität im Temperaturbereich 60 - 80°C bestimmt (Abbildung 70). Die Oxidation von PEG S 2000 am Goldkatalysator ist wie die PEG M 1000 Oxidation stark temperaturabhängig. Beträgt die Aktivität bei 80°C 2,6 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹, so beträgt sie bei 70°C nur noch 1 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹ und 0,5 mmol g_{Au}⁻¹ min⁻¹ bei 60°C. Aus der Steigung in der Arrhenius-Auftragung ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 91$ kJ/mol (Abbildung 71). Der Wert stellt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem für PEG M 1000 ermittelten Wert von $E_A = 92$ kJ/mol dar. Die Oxidation der ersten Alkoholfunktion scheint also keine Auswirkung auf die Aktivierungsenergie der Oxidation der zweiten OH-Gruppe zu haben. Dies ist

nicht unerwartet, da die beiden primären Alkoholfunktionen von PEG S durch 45 Ethylenoxideinheiten voneinander getrennt sind.

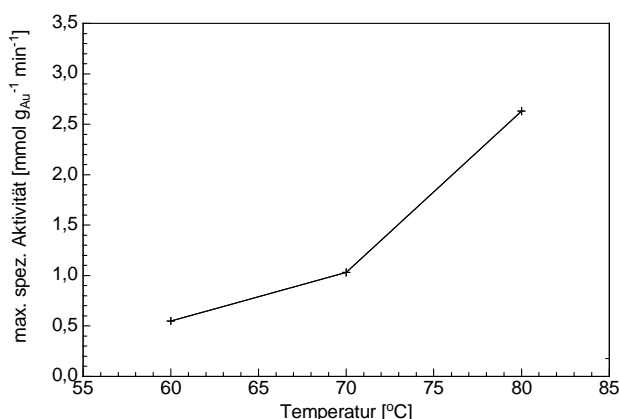


Abbildung 70: Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur bei der Oxidation von PEG S 2000 (5 % Edukt, 6 g Au P 25 DP Urea, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

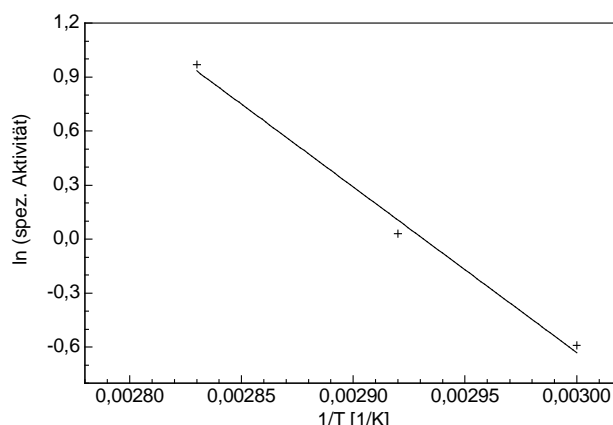


Abbildung 71 Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit bei der Oxidation von PEG S 2000 ($E_A = 91$ kJ/mol)

Ähnlich großen Einfluss auf die Aktivität wie die Temperatur hat der pH-Wert. Wird der pH-Wert um eine Einheit verringert, so sinkt die Aktivität um mehr als 50 % (Tabelle 28).

Tabelle 28: Übersicht Aktivität, Umsatz und Selektivität bei der Oxidation von PEG S 2000 bei verschiedenen pH-Werten (6 g Au P25 DP Urea, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

pH-Wert	Aktivität [mmol g _{Au} ⁻¹ min ⁻¹]	Umsatz* [%]	S* _{Monosäure} [%]	S* _{Disäure} [%]
9	0,4	85	40	60
10	1,1	100	5	95
11	2,3	100	0	100

* nach 22 h

Bereits bei pH 10 wird nach 22 h kein Vollumsatz der Alkoholfunktionen mehr erreicht, so dass die Selektivität der Disäure nur bei 95 % liegt. Der Rest ist noch als Monosäure in der Lösung. Bei pH 9 sind nach 22 h noch 32 % aller Alkoholfunktionen nicht oxidiert. Das Ergebnis entspricht ebenfalls den Beobachtungen, die bei der Oxidation von PEG M 1000 gemacht wurden. Je höher der pH-Wert, desto höher die spezifische Aktivität.

6.2.2 Langzeitstabilitätsuntersuchung

Wie bei PEG M 1000 wurde eine Langzeitstabilitätsuntersuchung durchgeführt (Abbildung 72). Dazu wurde eine 5 %ige PEG S 2000 Lösung bei 80°C, pH 11 und 8 bar Sauerstoffpartialdruck mit 6 g Katalysator oxidiert. Als Katalysator wurde Au P 25 DP NaOH mit einer Goldbeladung von 0,75 % verwendet.

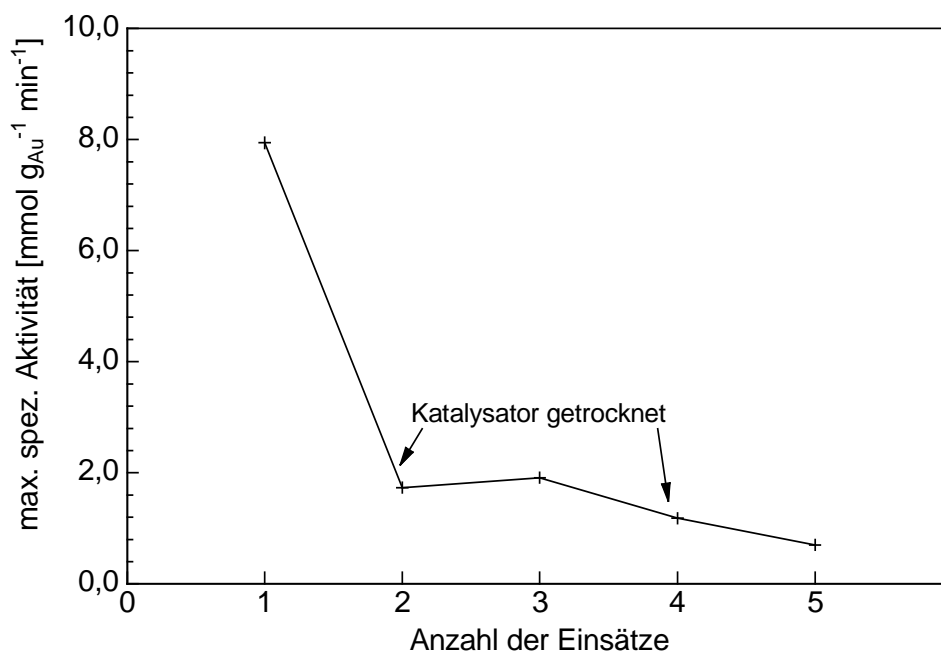


Abbildung 72: Langzeitstabilitätsuntersuchung bei der Oxidation von PEG S 2000 (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 6 g Au P 25 DP NaOH (Au 0,75 %))

Nach dem ersten Einsatz wurde der Katalysator über eine Fritte abgetrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Für den zweiten Einsatz unter gleichen Bedingungen konnten 5,77 g erhalten werden. Beim zweiten Einsatz brach die Aktivität um ca. 80 % ein. Der Katalysator wurde wieder abgetrennt und gewaschen, aber ohne Trocknen sofort wieder eingesetzt. Beim dritten Einsatz brach die Aktivität nicht weiter ein. Sie entsprach etwa der des zweiten Einsatzes. Vor dem vierten Einsatz wurde der Katalysator wieder abgetrennt, gewaschen, getrocknet und gewogen (5,30 g). Es trat ein weiterer massiver Aktivitätsverlust von ca. 50 % auf.

Der Katalysator wurde nach dem Abtrennen und Waschen noch ein fünftes Mal eingesetzt. Die Aktivität war wie bereits beim vierten Einsatz sehr gering, so dass die Versuchsreihe eingestellt wurde. Eine Trocknung zwischen den Einsätzen scheint einen negativen Einfluss auf die Katalysatoraktivität zu haben.

Für die PEG S 2000 Oxidation an Goldkatalysatoren kann zusammenfassend gesagt werden, dass folgende Faktoren eine starke Erhöhung der spezifischen Aktivität erzielen:

- pH-Erhöhung
- Temperaturerhöhung

Geringen Einfluss haben:

- PEG S 2000 Konzentration
- Sauerstoffpartialdruck

Obwohl das PEG S 2000 laut HPLC-Chromatogramm reiner ist als das PEG M 1000, war der Goldkatalysator nicht langzeitstabil. Im Vergleich zur Glucoseoxidation ist zudem die spezifische Aktivität um 2-3 Potenzen kleiner. Daher wurde im Folgenden der Einsatz von Bimetallkatalysatoren untersucht.

6.3 Oxidation von PEGs mit zwei Alkoholfunktionen an Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren

6.3.1 Screening nach einer geeigneten Präparationsmethode für Gold-Bimetallkatalysatoren

An Goldkatalysatoren kann PEG S 2000 mit sehr guter Selektivität vollständig oxidiert werden. Die erreichten Aktivitäten sind jedoch gering. In der Literatur sind Gold-Bimetallkatalysatoren mit Platin und Palladium beschrieben, die bei Oxidationen eine höhere Aktivität aufweisen als reine Goldkatalysatoren [23,138,139]. Für die Glucoseoxidation sind Gold-Bimetallkatalysatoren bekannt, die bei geringem Platinanteil zu einer Aktivitätserhöhung bei unveränderter Selektivität führen [113]. Dieser Einfluss soll auch hier untersucht werden. Als Präparationsmethoden für die Bimetallkatalysatoren wurden genutzt:

- Incipient Wetness mit Reduktion im Wasserstoffstrom (IW)
- Imprägnierung mit Reduktion im Wasserstoffstrom (Imp-H₂)
- Imprägnierung mit nasser Reduktion durch NaBH₄ (Imp-NaBH₄)

Tabelle 29 gibt eine Übersicht über die gescreenten Katalysatoren. Als Trägermaterial für alle Katalysatoren diente das Titanoxid P 25. Zum Vergleich sind die bereits beschriebenen Goldkatalysatoren mit aufgeführt. Beim Katalysator Au-DP Urea /Pt IW wurde auf den Goldkatalysator Au P 25 DP Urea mit der IW Methode zusätzlich Platin aufgetragen.

Tabelle 29: Au-Bimetallkatalysatorscreening für die Oxidation von PEG S 2000 (Trägermaterial Titanoxid P 25, 5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Katalysator	Au [%]	Pt [%]	a_{Me} [mmol min ⁻¹ g _{Me} ⁻¹]	$m_{\text{Katalysator}}$ [g]	U_{22h} [%]
Au-DP Urea	1,00	-	2,3	6,00	100
Au-DP NaOH	1,00	-	8,3	6,00	100
Au-Pt-IW	0,90	0,10	0,9	2,00	62
Au-DP Urea /Pt IW	1,00	0,10	1,1	6,00	100
Au-Pt-Imp (H ₂)	0,45	0,07	4,2	1,95	91
Au-Pt-Imp (NaBH ₄)	0,90	0,10	37,0	2,00	100*
Au-Pd-Imp (NaBH ₄)	0,90	0,10	19,2	4,00	100

* Umsatz bereits nach 6 h Reaktionszeit

Die spezifischen Aktivitäten der hergestellten Katalysatoren sind zur besseren Vergleichbarkeit nochmal graphisch in Abbildung 73 dargestellt. Bei allen Katalysatoren, auch den Bimetallkatalysatoren, wurden selektiv nur die primären Alkoholfunktionen zur Carbonsäure oxidiert. Bei den Reaktionen, die keinen Vollumsatz erreichten, lag ein Gemisch aus Edukt, Monosäure und Disäure vor.

Der Au-Pt-IW-Katalysator weist für die Oxidation der Alkoholfunktionen im PEG S 2000 die geringste Aktivität auf. Die Aktivität ist deutlich kleiner als die der reinen Goldkatalysatoren. Bereits beim Screening der reinen Goldkatalysatoren zeigte sich die IW-Methode als ungeeignet, da nur eine geringe Aktivität in der PEG-Oxidation erzielt wurde. Die Zugabe

von einem Zweitmetall hat bei dieser Herstellungsmethode keinen Einfluss auf die Aktivität, da sowohl der reine Au-IW- als auch der Au-Pt-IW-Katalysator eine Aktivität von etwa $1 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Me}}^{-1}$ zeigen.

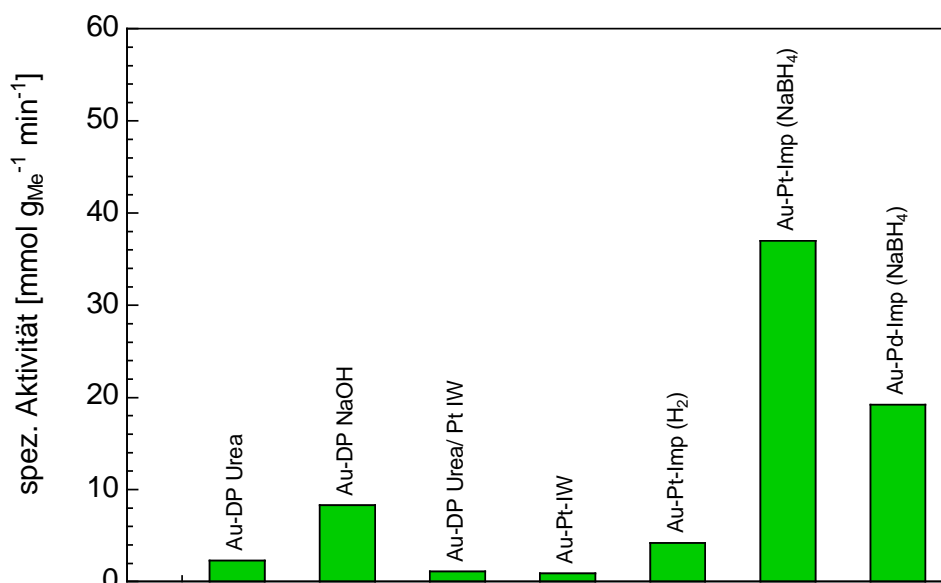


Abbildung 73: Spezifische Aktivitäten verschiedener Gold- und Gold-Bimetallkatalysatoren in der PEG S 2000 Oxidation

Eine ebenfalls niedrige Aktivität zeigt der Katalysator auf, bei dem das Platin nachträglich mit der IW-Methode auf einen Au-DP Urea Katalysator aufgebracht wurde. Sie ist nur etwa halb so hoch wie die des ursprünglichen Au-DP Urea Katalysators. Reine Platin- und Palladiumkatalysatoren neigen während Oxidationsreaktionen zur Deaktivierung [140], für die meist eine Überoxidation verantwortlich gemacht wird [82], gegen die Goldkatalysatoren eine deutlich höhere Resistenz besitzen [6,109]. Durch das nachträgliche Aufbringen des Platins scheint es wahrscheinlich, dass sich das Platin auf der Goldoberfläche befindet und damit Gold als katalytisch aktive Komponente zumindest teilweise blockiert und die Reaktion deutlich verlangsamt.

Der Katalysator Au-Pt-Imp (H_2) weist eine höhere Aktivität auf als der Goldkatalysator Au DP Urea. Allerdings kommt es bei der Herstellung zu Metallverlusten. Von den in der Imprägnierungslösung enthaltenen Metallsalzen wird nur ca. die Hälfte auf dem Trägermaterial Titanoxid P 25 abgeschieden. Der abgetrennte, getrocknete und anschließend im Wasserstoffstrom reduzierte Katalysator weist nur einen Goldgehalt von 0,45 % (angestrebt 0,9 %) und einen Platingehalt von 0,07 % (angestrebt 0,1 %) auf. Dies ist bei Imprägnierungsmethoden nicht selten. Der isoelektrische Punkt von Titanoxid liegt im leicht sauren Bereich bei etwa 5 [141]. Die Imprägnierungslösung ist durch die enthaltene Tetrachlorogoldsäure und Hexachloroplatinsäure zwar deutlich saurer, die Adsorption der Komplexmetallanionen ist jedoch um so stärker, je höher der isoelektrische Punkt (basischer) des Trägermaterials ist. Eine vollständige Adsorption wird bei dem Au-Pt-Imp-(H_2)-Katalysator nicht erreicht.

Eine deutliche Verbesserung der Abscheidung bei der Imprägnierungsmethode konnte durch die Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel erreicht werden, indem eine NaBH_4 -Lösung direkt in die Suspension aus Metallsalzlösung und Trägermaterial gegeben wird. Die gesamte Metallmenge wird so auf dem Trägermaterial abgeschieden. Die Aktivität der beiden so hergestellten Au-Pd und Au-Pt-Bimetallkatalysatoren liegt deutlich höher als die der anderen Katalysatoren.

Die verwendeten Metallsalzlösungen für alle Katalysatoren enthalten Chloroliganden. Bei Goldkatalysatoren ist bekannt, dass Chlorid die Mobilität auf dem Trägermaterial erhöht und so bei höheren Temperaturen, wie sie z. B. bei der Wasserstoffreduktion herrschen, zur Aggregation von Goldpartikel führt [33,134,142]. Die größeren Goldpartikel weisen dann eine geringere Aktivität auf. Bei der hier verwendeten Herstellungsmethode Imp- (NaBH_4) wird der Katalysator nach der Reduktion mit Natriumborhydrid abgetrennt und gewaschen. Dadurch wird das meiste Chlorid entfernt. Außerdem wird der Katalysator nur bei 80°C getrocknet. Das ist eine deutlich niedrigere Temperatur im Vergleich zu der bei der Reduktion im Wasserstoffstrom notwendigen Temperatur von 250°C . Es sind auch Goldkatalysatoren beschrieben, die trotz hoher Chloridkonzentrationen sehr kleine Goldpartikel aufweisen [143]. Diese Goldkatalysatoren wurden jedoch auf Aluminiumoxid geträgert, das mit einem isoelektrischen Punkt von ca. 8-9 [18] deutlich andere Träger-Metallsalz-Wechselwirkungen aufweist.

Der aktivste Katalysator dieser Versuchsreihe ist der Au-Pt-Katalysator, hergestellt durch nasse Imprägnierung und Reduktion mit Natriumborhydrid. Dieser Katalysatortyp wurde im Weiteren verwendet.

Um das optimale Platin-Gold-Verhältnis zu ermitteln wurden verschiedene Katalysatoren hergestellt (Tabelle 30). Da die Aktivität des Au-Pt-Imp- (NaBH_4)- Katalysators so hoch war, wurde die Reaktionszeit auf 6 h verringert.

Tabelle 30: Au-Pt-Imp- (NaBH_4) Katalysatorscreening für die Oxidation von PEG S 2000 (5 % Edukt, 80°C , pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Katalysator	Au [%]	Pt [%]	a_{Me} [mmol min ⁻¹ g _{Me} ⁻¹]	$m_{\text{Katalysator}}$ [g]	$U_{6\text{h}}$ [%]
Au-Pt-Imp (NaBH_4)	1,00	0	9,9	2,00	100
Au-Pt-Imp (NaBH_4)	0,95	0,05	21,7	2,00	98
Au-Pt-Imp (NaBH_4)	0,90	0,10	37,0	2,00	100
Au-Pt-Imp (NaBH_4)	0,80	0,20	4,0	2,00	62
Au-Pt-Imp (NaBH_4)	0,70	0,30	2,0	2,00	53

Abbildung 74 zeigt nochmals graphisch die spezifische Aktivität in Abhängigkeit des Platingehaltes. Bei allen Reaktionen wurden nur die primären Alkoholfunktionen zur Carbonsäure oxidiert. Nebenprodukte traten nicht auf.

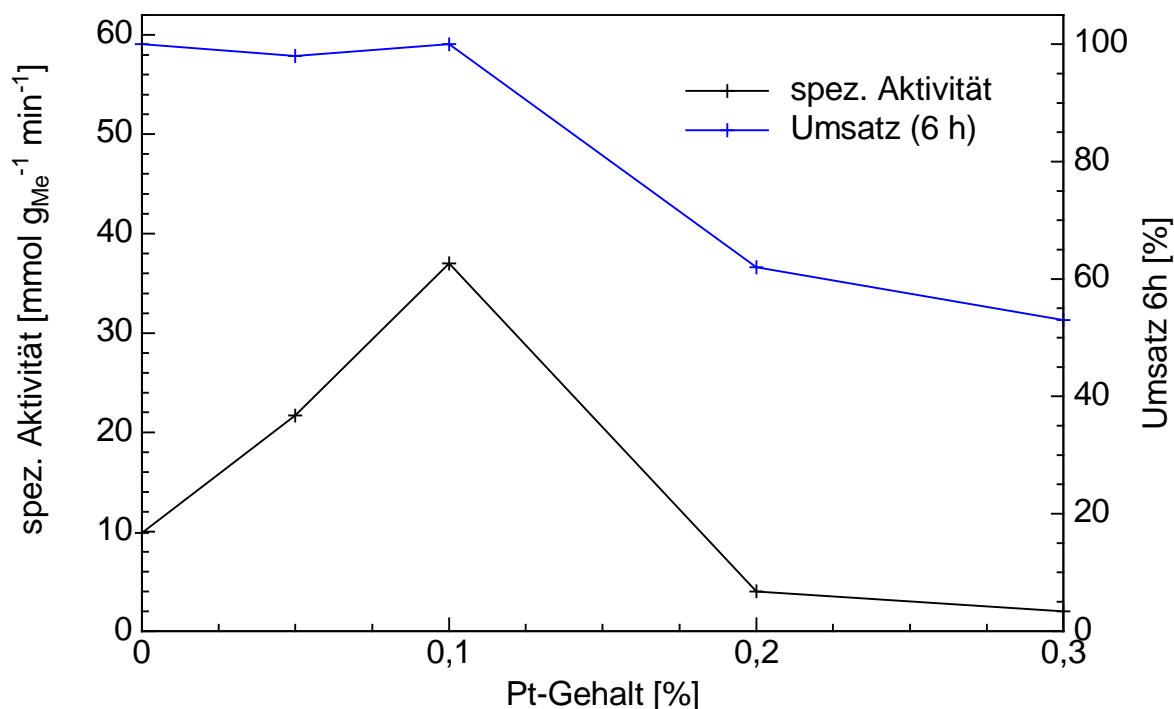


Abbildung 74: Spezifische Aktivität in der PEG S 2000 Oxidation verschiedener Pt-Gehalte bei Au-Pt-Bimetallkatalysatoren (5 % PEG S 2000, pH 11, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Bei sehr kleinen Plattingehalten steigt die Aktivität stark an. Schon bei Zusatz von 0,05 % Pt verdoppelt sich die Aktivität im Vergleich zum reinen Goldkatalysator bei dieser Herstellungsmethode. Bei 0,1 % Pt ist die Aktivität fast vier Mal so hoch. Allerdings sinkt sie mit größerem Pt-Gehalt rapide ab. So ist die Aktivität bei 0,2 % Pt nicht einmal mehr halb so groß wie die des reinen Goldkatalysators. Dass die Aktivität durch die Beimischung von Pd oder Pt erhöht werden kann, ist bekannt. In den meisten Fällen wird jedoch die Selektivität verschoben [4,144,145], was hier jedoch nicht der Fall ist. Bei allen Reaktionen wurden selektiv nur die OH-Gruppen oxidiert. Da Platin und Gold im makroskopischen Bereich eine Mischungslücke aufweisen, könnte der starke Abfall der Aktivität bei 0,2 % Pt auf eine Entmischung auch im mikroskopischen Bereich hinweisen.

Wegen seiner guten Aktivität wurde für die weiteren Versuche der Katalysator Au (0,9 %)-Pt (0,1 %)-Imp-(NaBH₄) ausgewählt.

6.3.2 Technisch relevante Parameter

Für die technische Umsetzung der PEG S 2000 Oxidation muss eine Vielzahl von Voraussetzungen erfüllt werden. Eine der wichtigsten ist die Langzeitstabilität des Katalysators, besonders da die hohen Edelmetallkosten berücksichtigt werden müssen. Außerdem muss es möglich sein, bei technisch relevanten also möglichst hohen Eduktkonzentrationen zu arbeiten. Zudem wurde untersucht, ob zur technischen Vereinfachung diese Reaktion auch ohne pH-Kontrolle erfolgen kann.

Mit dem sehr aktiven Bimetallkatalysator Au-Pt-Imp-(NaBH₄) wurden technisch relevante Konzentrationen bis 80 % Edukt oxidiert. Tabelle 31 gibt eine Übersicht der Versuchsparameter.

Tabelle 31: Katalysatormenge Au-Pt-Imp-(NaBH₄) und Reaktionsdauer für verschiedene PEG S 2000 Konzentrationen (80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Eduktkonzentration [%]	Katalysatormenge [g]	Edukt-Kat-Verhältnis [g mg _{Au} ⁻¹]	Reaktionszeit [h]	S _{Disäure} [%]
5	2,0	2,5	22	100
50	16,7	3,0	22	100
80	18,0	4,4	22	95,0

Die graphische Auftragung ist in Abbildung 75 zu sehen. Mit steigender Eduktkonzentration sinkt die Aktivität.

Dies könnte dadurch verursacht werden, dass bei steigender Eduktkonzentration die in der Lösung enthaltene Wassermenge sinkt und somit auch Wasser zum geschwindigkeits-limitierenden Faktor wird. Laut Reaktionsmechanismus (oxidative Dehydrogenierung) wird eine gewisse Wassermenge für die Reaktion benötigt. Die Umsetzung von 50 % Polyethylenglycol 2000 S zeigte nach 24 Stunden einen Umsatz von 100 % bei einer Selektivität von 100 % und die Umsetzung von 80 % PEG S 2000 erreichte nach 22 Stunden ebenfalls einen Umsatz von 100 %, jedoch bei einer Selektivität von 94 %. Die verminderte Selektivität ergibt sich, da die als Zwischenprodukt gebildete Monosäure noch nicht vollständig zur Disäure aufoxidiert wurde.

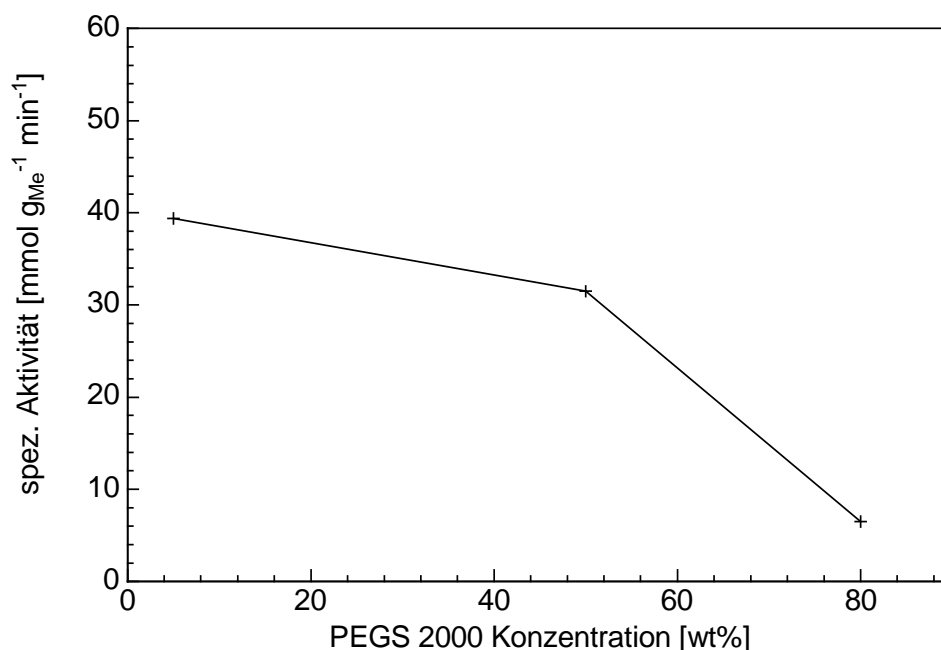


Abbildung 75: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit der PEG S 2000 Konzentration (Au-Pt-Imp-(NaBH₄)-Katalysator, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Die katalytische Oxidation von PEG S 2000 wurde versuchsweise ohne pH-Regelung durchgeführt, um zu ermitteln, ob diese für diese Reaktion nötig ist. Wie bereits gezeigt, führt ein niedriger pH-Wert, d.h. fehlende Zugabe von NaOH, zu einem Einbruch der Aktivität. Deshalb wurde zu einer 5 %igen Lösung PEG S 2000, die normalerweise zutitrierte Menge NaOH-Lösung bereits vor Beginn der Reaktion zugegeben. Die Reaktion wurde

dann mit 6 g Pt-Au-Imp-(NaBH₄) bei Standardbedingungen (pH 11, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck) gestartet. Da eine Überwachung des Reaktionsverlaufs durch die NaOH-Zugabe nun nicht möglich war, wurden während der Reaktion HPLC-Proben genommen, aus denen anschließend der Konzentrationsverlauf ermittelt wurde. Die resultierende Kurve ist in Abbildung 76 zusammen mit der Titrationskurve für die gleiche Reaktion mit pH-Kontrolle dargestellt.

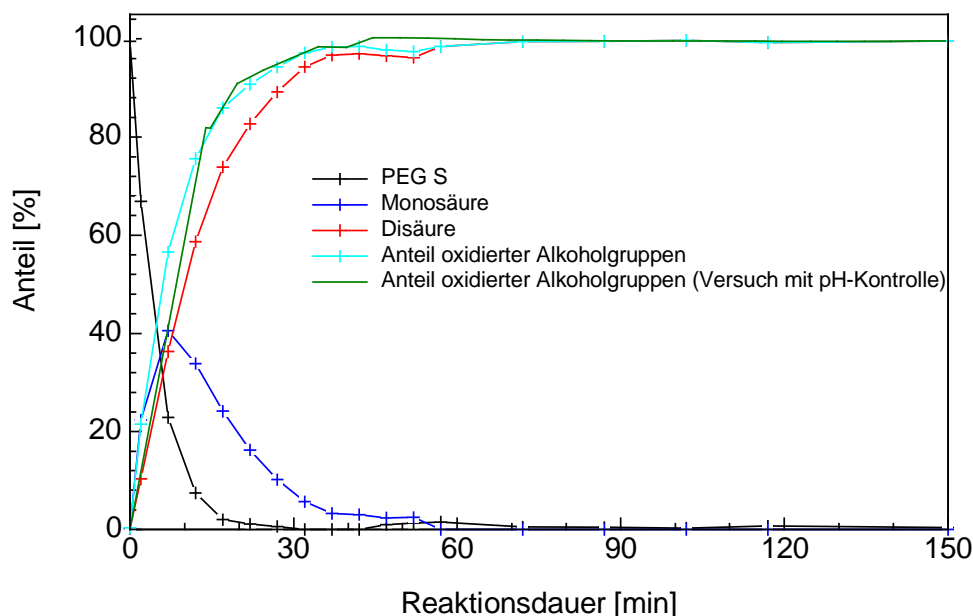


Abbildung 76: Konzentrationsverlauf einer PEG S 2000 Oxidation ohne pH-Kontrolle und zum Vergleich eine Titrationskurve einer Reaktion mit pH-Regulierung (6 g Pt-Au-Imp-(NaBH₄), 80°C, 5 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Die Aktivitäten sind annähernd gleich. Während der Reaktion entsteht als Zwischenprodukt die Monosäure, im Diagramm dargestellt durch die blaue Linie. Nach ungefähr 75 Minuten ist nur noch die Disäure im HPLC-Spektrum zu erkennen. Es entstehen keine Nebenprodukte, Selektivität und Umsatz betragen 100 %.

Die Verwendung von einer nur 5 %igen Lösung ist für technische Anwendungen nicht ausreichend. Deshalb wurde der Versuch mit einer 50 %igen Lösung wiederholt. Die Reaktion erfolgte aber nicht wie bisher im Edelstahlreaktor, sondern im Autoklaven. Der Reaktionsansatz beträgt dort nur 120 g, während der des Edelstahlreaktors 1000 g beträgt. Dadurch können Einsatzstoffe gespart werden, und außerdem sind höhere Drücke und Temperaturen möglich. Eine pH-Regelung ist unter den gegebenen Umständen am Autoklaven jedoch nicht möglich. Abbildung 77 zeigt den Verlauf der PEG S 2000 Oxidation ohne pH-Regelung im Autoklaven bei 50 % Eduktkonzentration. Die gesamte NaOH-Menge wurde vor Beginn zugegeben. Die Reaktion wurde bei 100°C durchgeführt.

Die erreichte spezifische Aktivität betrug bei diesem Versuch nur 1 mmol min⁻¹ g_[Me]⁻¹, der Umsatz nach 3,5 Stunden ca. 18 % (10 % Disäure und 8 % Monosäure). Offensichtlich führt eine derart hohe Laugenkonzentration zu einer starken Abnahme der Aktivität. Im Stahlreaktor konnte bei einem Zehntel der PEG S 2000- und NaOH-Konzentration die

Reaktion ohne Aktivitätsverluste durchgeführt werden. Dies scheint jedoch bei höheren Eduktkonzentrationen durch die größere zugegebene Laugenmenge und den damit verbundenen drastischen Anstieg des pH-Wertes nicht mehr zuzutreffen.

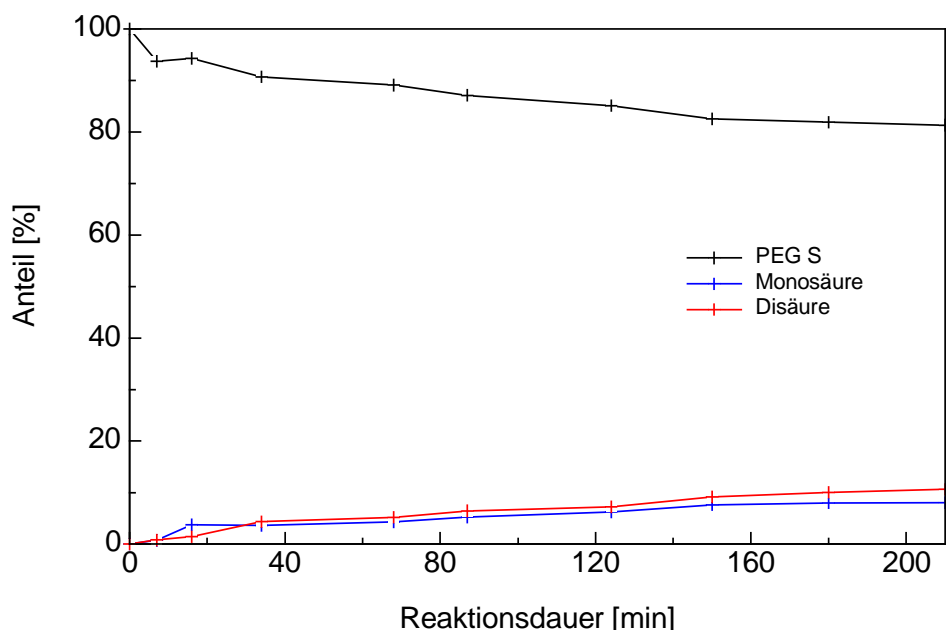


Abbildung 77: Konzentrationsverlauf einer PEG S 2000 Oxidation ohne pH-Kontrolle im Autoklaven (1,2 g Pt-Au-Imp-(NaBH_4), 100°C , 50 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Dass ein hoher pH-Wert, d.h. bei diesen Versuchen eine hohe NaOH-Konzentration, zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt, konnte in einem weiteren Versuch gezeigt werden.

Abbildung 78 zeigt einen Versuch, der ebenfalls im Autoklaven durchgeführt wurde. Zu Beginn wurden 10 % der notwendigen Gesamt-NaOH-Menge zugegeben. Der Autoklav wurde mit Sauerstoff unter Druck gesetzt (9,8 bar). Dann wurde die Sauerstoffzufuhr geschlossen. Bei jeder der Probennahmen wurden der pH-Wert und der Sauerstoffdruckabfall gemessen und weitere 10 % NaOH-Lauge zugegeben. Danach wurde der Sauerstoffdruck wieder auf den Ausgangswert von 9,8 bar gebracht.

Die Proben wurden mittels HPLC analysiert. Aufgetragen sind der Anteil der oxidierten Alkoholgruppen und der Anteil der zugegebenen Natronlauge, die notwendig ist, um die gesamte entstehende Säuremenge als Natrium-Salz zu erhalten. Außerdem sind der jeweils gemessene pH-Wert und der Gesamtdruckabfall (Δp Summe der Einzeldruckabfälle) aufgetragen.

Zu Beginn ist der pH-Wert recht niedrig (pH 9) und auch die Reaktion relativ langsam. Mit steigendem pH-Wert steigt dann auch der Anteil oxidierten Alkoholgruppen. Die maximale spezifische Aktivität beträgt dabei $101 \text{ mmol g}_{\text{Me}}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Nach der 4. Probe (bei 40 Minuten) liegt der pH-Wert jedoch bereits über 11. Dies führt zum Einbruch der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch der Druckabfall wird deutlich geringer, d.h. die Steigung des Gesamtdruckabfalls sinkt. Diese Tendenz bleibt zur nächsten Probe erhalten, die einen pH-Wert von 14 aufweist.

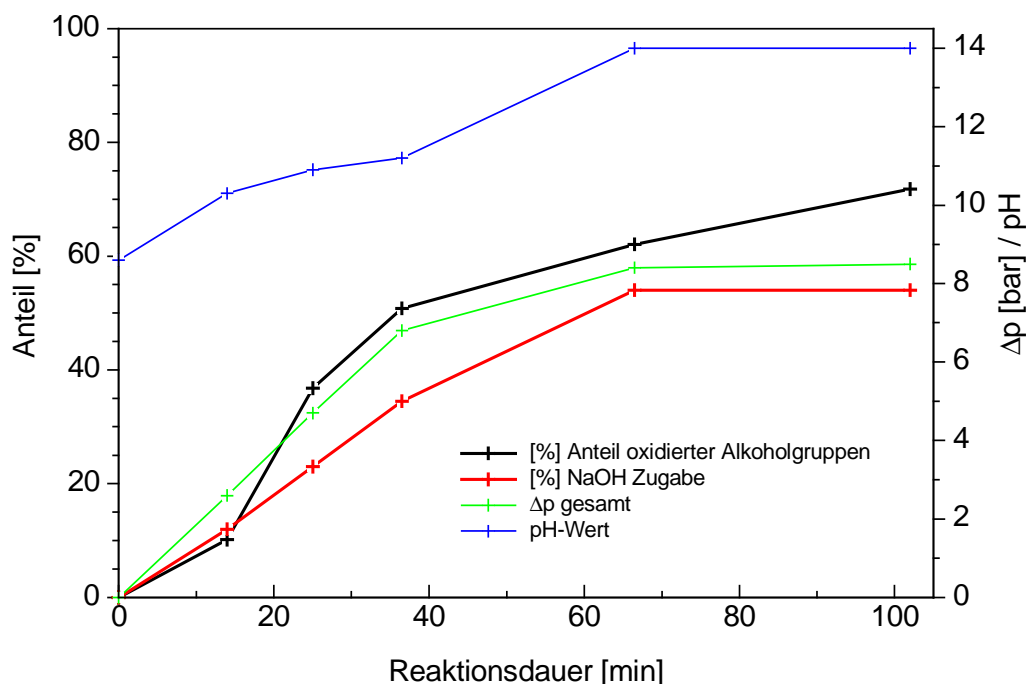


Abbildung 78: Reaktionsverlauf einer PEG S 2000 Oxidation ohne pH-Kontrolle im Autoklaven (50 % Edukt, 1,0 g Pt-Au-Imp-(NaBH₄), 112 °C, 9,8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Offensichtlich liegt der optimale pH-Wert für die PEG S 2000 Oxidation bei ca. 11. Eine Unter- oder Überschreitung führt zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität. Die Verwendung einer pH-Regelung ist daher für technisch relevante Konzentrationen unerlässlich.

6.3.3 Langzeitstabilitätsuntersuchung

Mit dem Bimetallkatalysator Au-Pt-Imp-(NaBH₄) wurde eine Langzeitstabilitätsuntersuchung durchgeführt. Der vorangegangene Versuch mit einem reinen Goldkatalysator zeigte einen starken Aktivitätsverlust, wenn der Katalysator zwischen den Einsätzen gewaschen und getrocknet wurde. Deshalb wurde der Bimetallkatalysator dieses Mal zwischen den einzelnen Einsätzen weder gewaschen noch getrocknet, sondern nur abgetrennt und feucht wieder eingesetzt.

Abbildung 79 zeigt die Langzeitstabilitätsuntersuchung mit dem Au-Pt-Imp-(NaBH₄)-Katalysator unter Standardbedingungen. Zu erkennen ist, dass die Aktivität sehr stark vom ersten zum zweiten Einsatz abnimmt, und es wird nur noch ein Vierzigstel der Aktivität des ersten Einsatzes erreicht. Während des dritten und vierten Einsatzes bleibt die Aktivität auf sehr niedrigem Niveau annähernd konstant.

Der Umsatz betrug bei allen Einsätzen nach 22 h zwar 100 %, die Selektivität zur Disäure nimmt jedoch von 100 % beim ersten Einsatz auf 96 % beim vierten Einsatz ab. Die verminderte Selektivität ergibt sich wieder aus nicht vollständiger Oxidation der Monosäure. Nebenprodukte entstanden keine. Metall-Leaching konnte in den Reaktionslösungen nicht nachgewiesen werden.

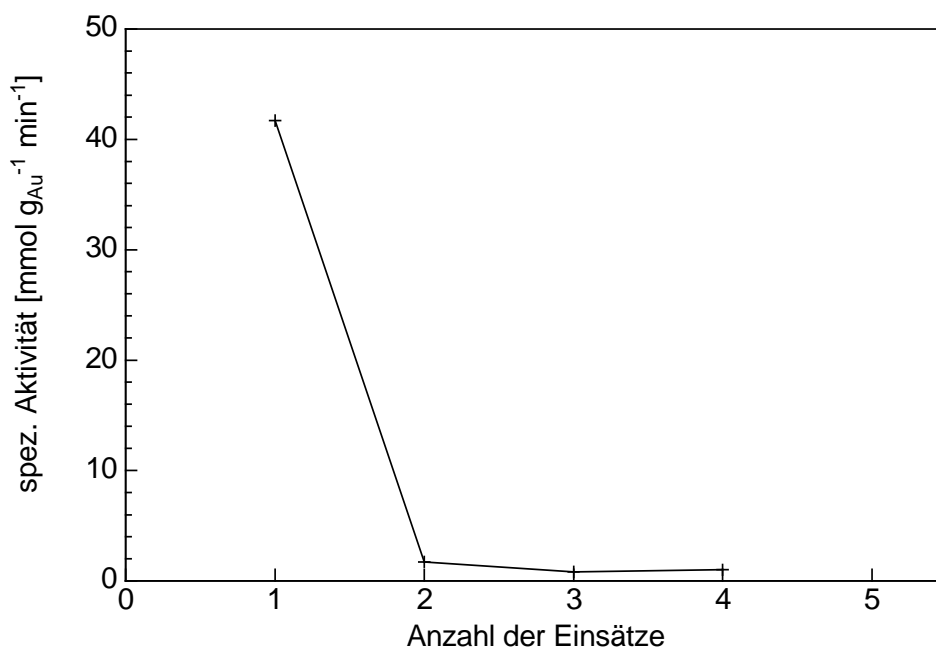


Abbildung 79: Langzeitstabilitätsuntersuchung bei der Oxidation von PEG S 2000 ohne Waschen und ohne Trocknen zwischen den Einsätzen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Mit einer frisch hergestellten Charge Au-Pt-Imp-(NaBH₄) wurde die Langzeituntersuchung wiederholt. Diesmal wurde der Katalysator zwischen den einzelnen Einsätzen zwar gewaschen, jedoch nicht getrocknet. Abbildung 80 zeigt, dass die Aktivität zwar vom ersten zum zweiten Einsatz sinkt, allerdings nicht so deutlich wie bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung ohne Waschen und ohne Trocknen.

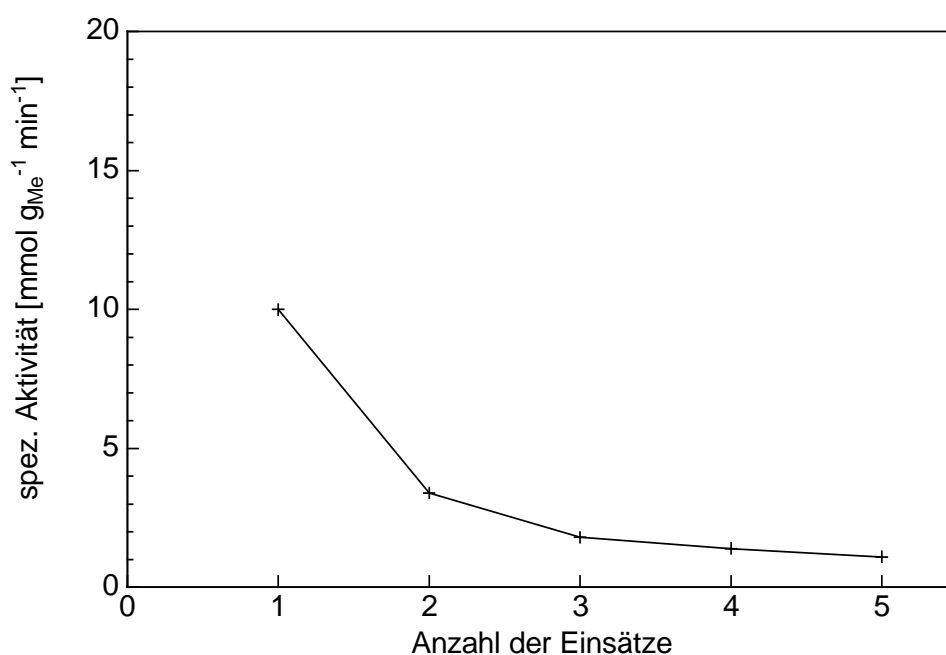


Abbildung 80: Langzeitstabilitätsuntersuchung bei der Oxidation von PEG S 2000 mit Waschen und ohne Trocknen zwischen den Einsätzen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Auch bei dieser Versuchsreihe betrug der Umsatz nach 22 h bei allen Einsätzen 100 %. Die Selektivität nimmt jedoch wieder von 100 % beim ersten Einsatz auf 94 % beim fünften Einsatz aufgrund der nicht vollständigen Oxidation der Monosäure zur Disäure ab.

Im Folgenden werden drei mögliche Ursachen für eine Deaktivierung näher untersucht:

- Sintern der aktiven Metalle
- Verunreinigung im Edukt
- Produktinhibierung

Beim Screening der Goldkatalysatoren für die PEG M 1000 Oxidation trat bei einigen Oxidationen Goldleaching auf. Die Vermutung liegt daher nahe, dass die aktiven Metalle eventuell sintern. Um festzustellen, ob strukturelle Veränderungen des Katalysators zur Aktivitätsabnahme führen, wurden TEM-Aufnahmen des Katalysators vor dem ersten und nach dem fünften Einsatz der zweiten Langzeitstabilitätsuntersuchung gemacht. Abbildung 82 zeigt die TEM-Aufnahme des Katalysators vor dem ersten Einsatz. Diese Probe enthält Partikel in einem Größenbereich von 2,4 bis 10 nm, die eine hexagonale Form aufweisen. Die TEM-Aufnahme des Katalysators nach dem fünften Einsatz (Abbildung 83) zeigt, dass sich die Partikel nicht verändert haben.

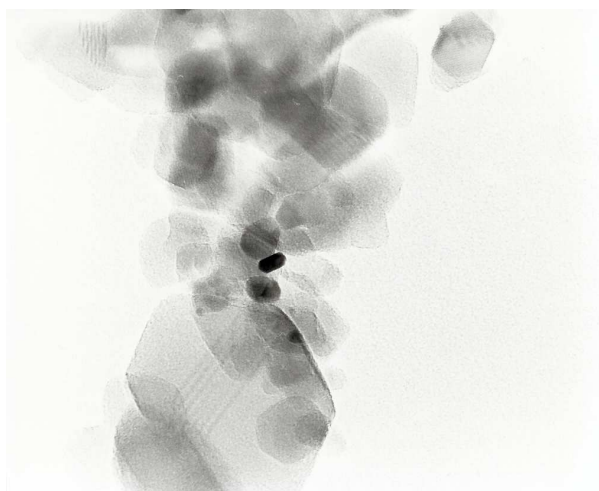


Abbildung 81: TEM-Aufnahme Au-Pt-Imp-(NaBH₄) vor Einsatz in der PEG S 2000 Oxidation

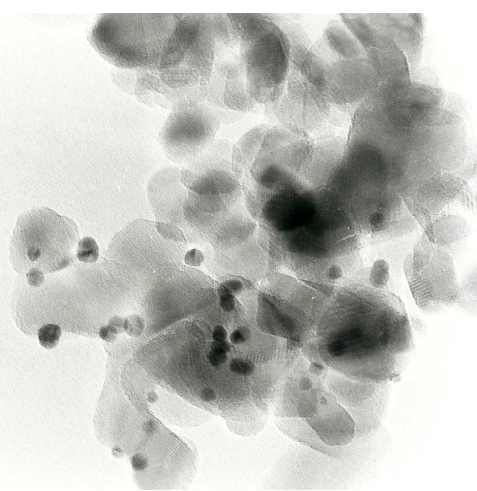


Abbildung 82: TEM-Aufnahme Au-Pt-Imp-(NaBH₄) nach dem 5. Einsatz in der PEG S 2000 Oxidation

Da die TEM-Aufnahmen keine Veränderungen des Katalysators zeigen, kann vermutet werden, dass der starke Aktivitätseinbruch bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung durch eine Produktinhibierung hervorgerufen wird. Dimitratos et al. [85] fanden für Platin- und Palladium-Gold-Bimetallkatalysatoren, dass durch Gold zwar die Überoxidation von Pd und Pt verhindert wird, aber die Produktinhibierung bei Alkoholorxidationen (z.B. Oktanoloxidation) verstärkt wird. Die Zugabe von NaOH konnte diesen Effekt mindern.

Einen ersten Hinweis auf eine Produktinhibierung bei der PEG S 2000 Oxidation gibt die Untersuchung zur Stofftransportlimitierung mit dem Au-Pt-Bimetallkatalysator. Dazu wur-

den Katalysatormengen von 2 bis 8 g in der Oxidation einer 5 %igen PEG S 2000 Lösung unter Standardbedingungen verwendet. Die erhaltenen Aktivitäten verhielten sich nicht wie erwartet.

Liegt keine Stofftransportlimitierung vor, steigt die absolute Aktivität linear mit der Katalysatormenge an. Die spezifische Aktivität würde für alle Einsätze gleich bleiben. Setzt die Stofftransportlimitierung ein, würde die spezifische Aktivität kleiner werden und die absolute Aktivität weniger stark steigen. Tabelle 32 gibt eine Übersicht über die Katalysatormengen, Aktivitäten und Selektivität. Bei keiner der Reaktionen wurden Nebenprodukte gebildet. Zu erkennen ist, dass die spezifische Aktivität mit steigender Katalysatormenge nicht konstant bleibt oder sinkt, sondern ansteigt. Dies ist eine überraschende Beobachtung.

Tabelle 32: Aktivitäten der PEG S 2000 Oxidation bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Katalysator	$m_{\text{Katalysator}}$ [g]	a_{Me} [mmol min ⁻¹ g _{Me} ⁻¹]	a [mmol min ⁻¹]	S_{22h} [%]
Au-Pt-Imp (NaBH ₄) 9:1	2,00	37,0	0,000741	100
Au-Pt-Imp (NaBH ₄) 9:1	4,00	39,4	0,001575	100
Au-Pt-Imp (NaBH ₄) 9:1	6,00	48,3	0,002899	100
Au-Pt-Imp (NaBH ₄) 9:1	8,00	65,8	0,005263	100

Die Auftragung der absoluten Aktivität gegen die Katalysatormenge zeigt daher auch einen ungewöhnlichen Verlauf (Abbildung 83). Mit steigender Katalysatormenge steigt die Aktivität überproportional.

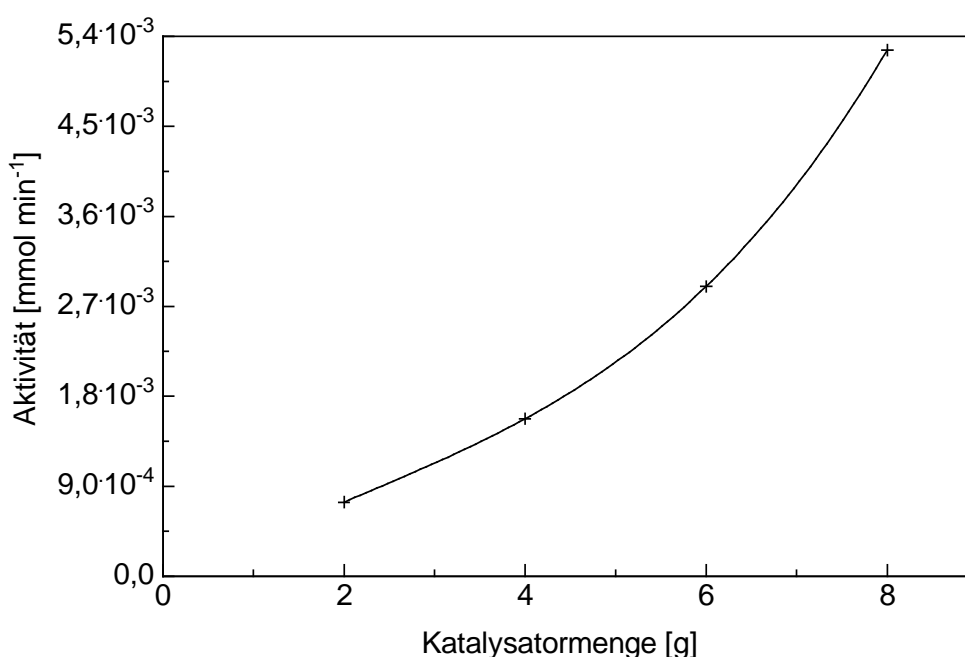


Abbildung 83: Aktivität bei der Oxidation von PEG S 2000 bei unterschiedlichen Katalysatormengen (Pt-Au Imp-(NaBH₄), pH 11, 80°C, 5 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Um diesen ungewöhnlichen Verlauf besser zu verstehen, sind der einzelnen Titrationskurven in Abbildung 84 dargestellt. Bei allen Katalysatormengen startet die Reaktion mit einer hohen Geschwindigkeit, flacht mit steigendem Umsatz jedoch ab. Je geringer die Katalysatormenge ist, desto stärker fällt die Abflachung aus.

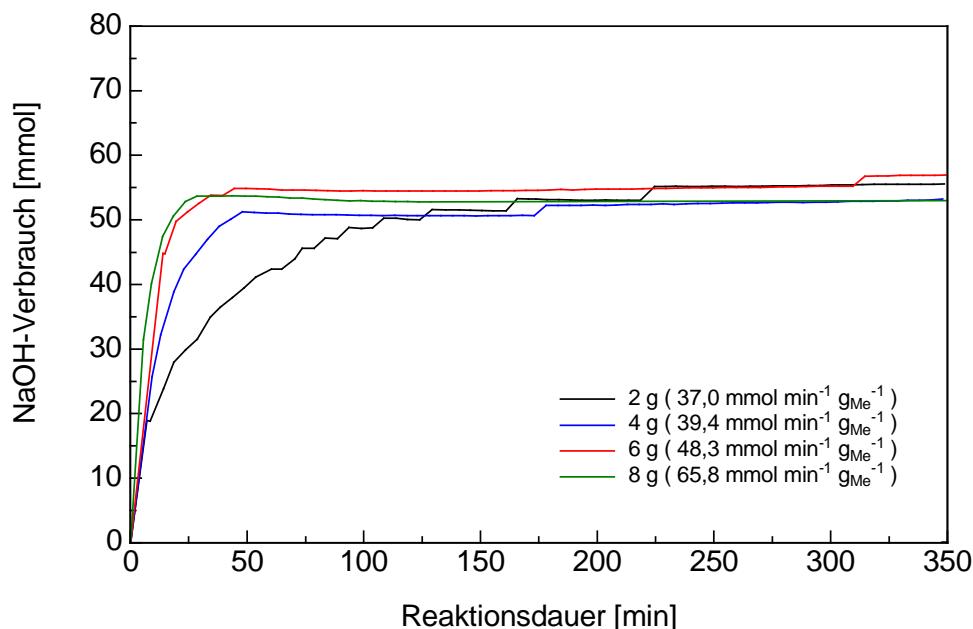


Abbildung 84: Titrationskurven der PEG S 2000 Oxidationen mit unterschiedlichen Katalysatormengen (Pt-Au Imp-(NaBH_4), pH 11, 80°C, 5 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Der Verlauf der Titrationskurven und die ungewöhnliche Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatormenge geben einen ersten Hinweis auf eine mögliche Produktinhibierung. Um dies zu verifizieren wurden weitere drei Versuche durchgeführt:

1. Nochmalige Zugabe von Edukt, nachdem eine Reaktion abgelaufen ist, ohne dass der Katalysator abgetrennt wurde. Dadurch kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass der Katalysator durch Überoxidation deaktiviert wird.
2. Zugabe von Produkt (Disäure) zu Beginn einer Standardreaktion. Dadurch kann der Einfluss der Überoxidation ausgeschlossen werden. Aber da das Produkt aus einer anderen Umsetzung gewonnen wurde, wäre es möglich, dass eine Deaktivierung durch eine im Edukt enthaltene Verunreinigung hervorgerufen wird.
3. Wie Versuch 1, jedoch mit über Aktivkohle gereinigter Eduktlösung.

Abbildung 85 zeigt die Titrationskurven des ersten Versuchs. Unter Standardbedingungen wird zunächst eine spezifische Aktivität von $19,5 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{Au}} \text{ min}^{-1}$ erzielt. Nach nochmaliger Zugabe von 50 g PEG S 2000 zu der Reaktionslösung ist der Katalysator mit $9,0 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{Au}} \text{ min}^{-1}$ nicht einmal mehr halb so aktiv wie bei der ersten Umsetzung. Die deutliche Verringerung ist ein erster Hinweis auf eine Produktinhibierung.

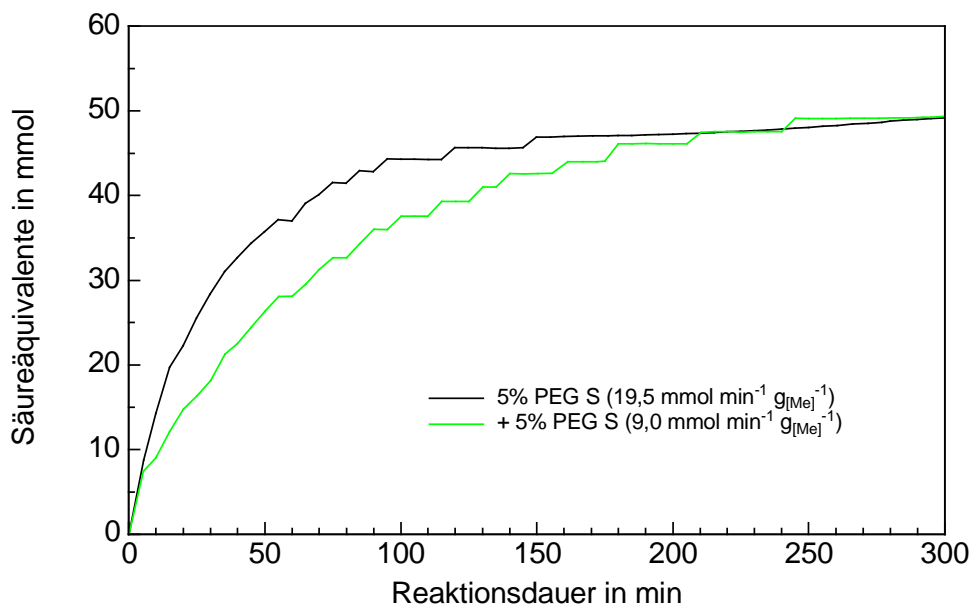


Abbildung 85: Titrationskurven der Oxidation von zweimal 50 g PEG S 2000 (5 %+ 5% Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Im 2. Versuch wurde eine 5 %ige PEG S 2000 Lösung mit 10 % Oxidationsprodukt versetzt und unter Standardbedingungen mit 4 g einer neuen Charge Au-Pt-Imp-(NaBH₄) umgesetzt. In Abbildung 86 sind die resultierende Titrationskurve und die einer Standardumsetzung mit dem gleichen Katalysator dargestellt.

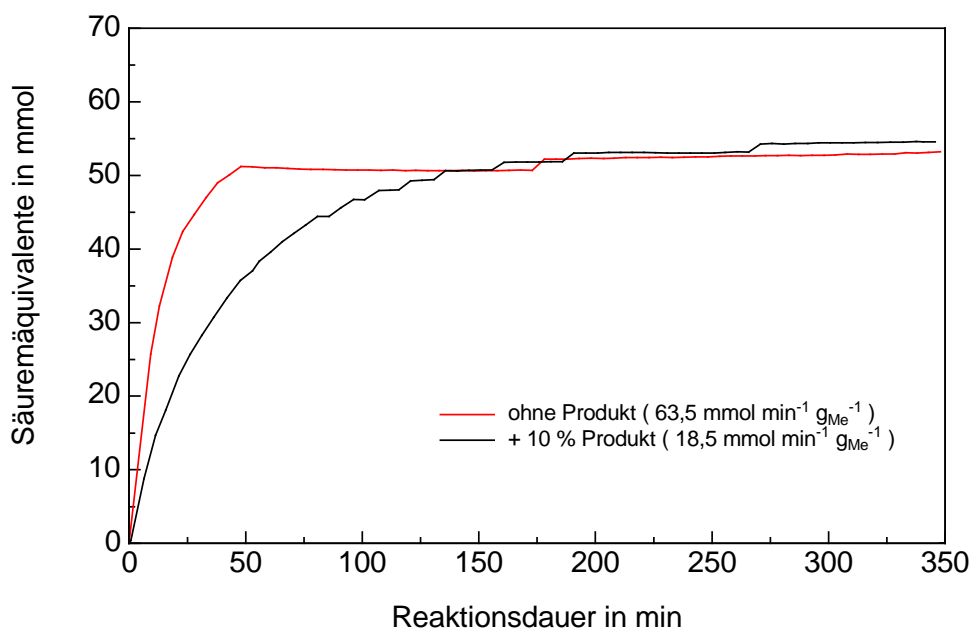


Abbildung 86: Titrationskurven der Oxidation von 5 % PEG S 2000 und 5 % PEG S 2000 mit 10 % Disäure (80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Die spezifische Aktivität des Katalysators wird durch Zugabe von 10 % Produkt auf ein Drittel reduziert. Vermutlich liegt also eine Produktinhibierung des Katalysators durch zu starke Adsorption des Produktes vor.

Für den dritten Versuch wurde das bereits sehr reine PEG S 2000 nochmals über Aktivkohle gereinigt und als 5 %ige Lösung umgesetzt. Nach 3 Stunden (benötigte Zeit für Vollumsatz) wurde noch einmal dieselbe Menge gereinigtes Edukt zugegeben. Abbildung 87 zeigt den aus den HPLC-Daten erhalten Umsatz an OH-Gruppen. Außerdem sind die HPLC-Daten aus dem ersten Versuch dargestellt, der zu diesem analog ist, bei dem jedoch das Edukt unbehandelt eingesetzt wurde.

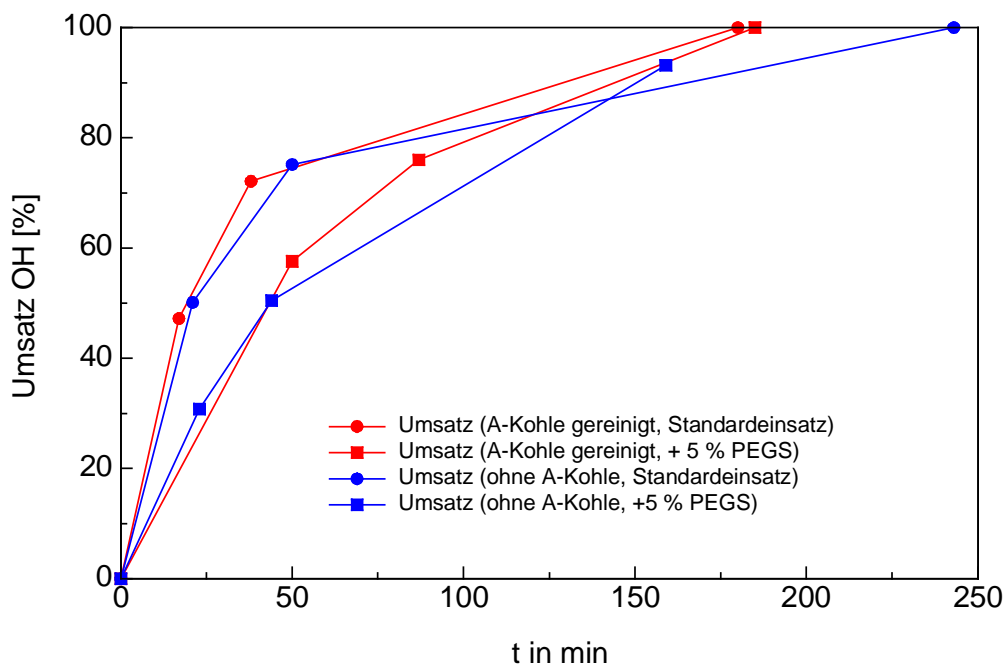


Abbildung 87: Umsatz an OH-Gruppen aus den HPLC-Daten der Oxidationen von gereinigtem und unbehandeltem PEG S 2000 (4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄), 80 °C, 8 bar, pH 11, 5 % Edukt)

Die Reaktionsverläufe des gereinigten und des unbehandelten Edukts verlaufen in etwa gleich. Bei beiden Reaktionen sinkt die Aktivität bei nochmaliger Zugabe von PEG S 2000 ab.

Anzumerken ist, dass bei der Zugabe von Produkt oder bei der nochmaligen Zugabe von Edukt in eine Reaktionslösung eine höhere Salinität vorliegt als bei der Umsetzung unter Standardbedingungen. Damit ist die Sauerstofflöslichkeit etwas herabgesetzt und könnte zu einer etwas geringeren Reaktionsgeschwindigkeit führen. In Summe mit den Ergebnissen aus der Katalysatormenge und des Nichteinflusses der Eduktreinigung ist eine Produktinhibierung jedoch die wahrscheinlichste Ursache für die Deaktivierung des Pt-Au-Bimetallkatalysators. Offensichtlich adsorbiert das Produkt an den aktiven Zentren und verringert so deren Anzahl für die Oxidationsreaktion.

7 Oxidation von Fettalkoholethoxylaten (Genapole)

Neben den zwei reinen Polyglycolen PEG M 1000 und PEG S 2000 wurden für die katalytische Alkoholorxidation auch die zwei Fettalkoholethoxylate Genapol LA 050 und Genapol LA 070 eingesetzt. Beide sind sich chemisch sehr ähnlich, besitzen nur eine primäre Alkoholfunktion und weisen eine ähnliche molare Masse auf. Der Unterschied beider Genapole liegt in den verschiedenen Längen ihres hydrophilen Teils. Der hydrophile Teil des Genapol LA 050 ist kürzer und somit ist es schlechter wasserlöslich. Für ihre Oxidation wurden sowohl reine Goldkatalysatoren als auch Gold-Bimetallkatalysatoren verwendet.

7.1 Oxidation von Genapol LA 050 an Goldkatalysatoren

7.1.1 Oxidation von Genapol LA 050 an Gold-Screeningkatalysatoren

Wie bei den Polyethylenglycolen ist es das Ziel, die primäre Alkoholfunktion des Genapol LA 050 mit Goldkatalysatoren selektiv zur Carbonsäure zu oxidieren. Verschiedene Titan-dioxidträgermaterialien (Hombikat F01, Rutil, P25) und ein Aluminiumoxidträger (KR90) werden für das Katalysatorscreening verwendet. Als Herstellungsmethoden dienen DP Urea, DP NaOH und IW. Zusätzlich werden kommerzielle Goldkatalysatoren von MINTEK und WGC eingesetzt. Der Tensidcharakter des Genapols führt dazu, dass die Reaktionslösungen stark aufschäumen. Nach 20 h Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung vom Katalysator abgetrennt und mittels ICP auf gelöstes Au und Ti bzw. Al untersucht. Einige der Reaktionslösungen wiesen eine rosa bis rote Färbung auf. Dies sind auch die Lösungen, die Goldleaching aufweisen.

Bei der Präparation wurde für alle Katalysatoren ein Zielgoldgehalt von 1 % angestrebt. Dieser wurde bei den Präparationsmethoden DP Urea und IW auch erreicht. Nur bei der Herstellungsmethode DP NaOH konnte nicht das gesamte Gold auf dem Träger aufgebracht werden. Die Ursachen dafür sind bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert. Tabelle 33 zeigt eine Übersicht der Screening-Versuche. Dort enthalten sind die erhaltenen Goldgehalte, die Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren bezogen auf die reale Goldmenge (a_{Au}) und auf die angestrebte Goldmenge ($a_{Au(Ziel)}$), die gemessenen Gold- und Trägermaterialgehalte in der Reaktionslösung (Leaching) und der Umsatz nach 20h Reaktionszeit.

Die Reaktionslösungen von den drei aktivsten selbst präparierten Katalysatoren, bei denen kein Goldleaching auftrat (P 25 DP Urea, P 25 DP NaOH, Homb DP NaOH), wurden mittels NMR auf Selektivität geprüft. Bei den Katalysatoren Homb DP NaOH und P 25 DP Urea verlief die Oxidation selektiv zur Carbonsäure. Beim aktivsten Katalysator P 25 DP NaOH wurden geringe Mengen Nebenprodukte gefunden, die auf einen Kettenabbau schließen lassen.

Der zusätzliche getestete, aluminiumoxidgeträgerte DP Urea Katalysator zeigte unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls eine gute Aktivität. Aluminiumoxid ist jedoch unter stark basischen Bedingungen nicht stabil. Es trat sowohl Aluminium- als auch Gold-Leaching auf.

Tabelle 33: Au-Katalysatorscreening für die Oxidation von Genapol LA 050 unter Standardbedingungen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Katalysator)

Katalysator	Au _{Ist}	Au _{Ziel}	a _{Au}	a _{Au(Ziel)}	Au-Leaching	Träger-Leaching	U _{20h}
	[%]	[%]	[mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	[mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[%]
Homb IW	1,0	1,0	1,5	1,5	1,2	Ti: 0	30
Homb DP Urea	1,0	1,0	0,01	0,01	0,1	Ti: 0,6	5
Homb DP NaOH	0,9	1,0	16,7	3,2	0	Ti: 0	100
Rutil IW	1,0	1,0	0,7	0,7	2,7	Ti: 0	28
Rutil DP Urea	1,0	1,0	2,0	2,0	9,7	Ti: 0	89
Rutil DP NaOH	0,16	1,0	3,6	2,7	0,4	Ti: 0,1	67
P25 IW	1,0	1,0	0,8	0,8	2,3	Ti: 0	45
P25 DP Urea	1,0	1,0	7,7	7,7	0	Ti: 0	100
P25 DP NaOH	0,9	1,0	12,6	11,1	0	Ti: 0	100
KR90 DP Urea	1,0	1,0	8,6	8,6	1,3	Al: 192	100
Au-TiO ₂ (WGC)	1,5	-	18,5	-	0	Ti: 0	100
Au-TiO ₂ (Mintek)	1,0	-	5,6	-	0	Ti: 0	100
Au-C (WGC)	0,8	-	0,8	-	0	-	28

Abbildung 88 zeigt zur besseren Vergleichbarkeit noch einmal graphisch die spezifischen Aktivitäten und das aufgetretene Goldleaching der einzelnen Katalysatoren.

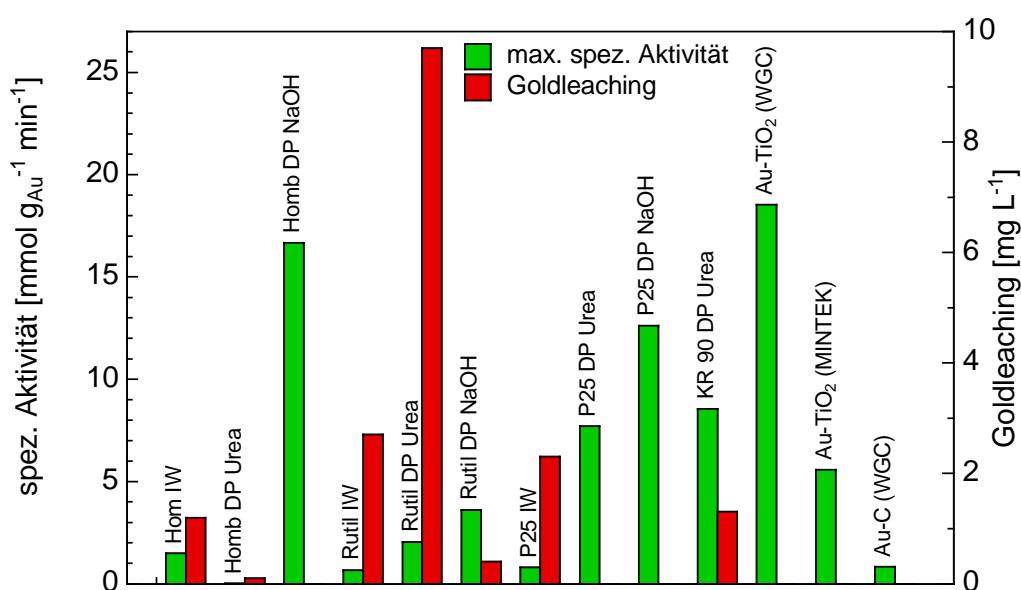


Abbildung 88: Aktivität und Goldleaching der Au-Katalysatoren beim Screening für die Oxidation von Genapol LA 050 unter Standardbedingungen (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Katalysator)

Alle Goldkatalysatoren, die nach der IW Methode hergestellt wurden, sind ungeeignet für diese Reaktion. Sie weisen auf allen drei Titandioxiden eine geringe Aktivität auf und zusätzlich tritt Goldleaching auf. Gleiches gilt für die DP Urea Katalysatoren auf Rutil und Hombikat F01. Eine gute Aktivität zeigen die DP NaOH Katalysatoren auf Hombikat F01 und P 25. Die Herstellungsmethode DP NaOH hat jedoch den Nachteil der bereits

erwähnten Goldverluste und Reproduzierbarkeit. Ebenfalls eine gute Aktivität wies der DP Urea Katalysator auf P 25 auf. Bei ihm trat weder Gold- noch Titanleaching auf. Außerdem ist die Herstellung dieses Katalysators reproduzierbar, der Goldgehalt ist einstellbar und das Trägermaterial ist ein kommerziell erhältliches Titandioxid für Katalysatoren.

Von den kommerziellen Katalysatoren zeigte der kohlenstoffgeträgerte Au-C (WGC) nur eine geringe und der Au-TiO₂ (MINTEK) eine mittlere Aktivität. Der dritte kommerzielle Goldkatalysator Au-TiO₂ (WGC) zeigte eine hohe Aktivität von 18,5 mmol min⁻¹ g_{Au}⁻¹ und ist damit sogar etwas aktiver als der beste selbst präparierte Homb DP NaOH mit 16,7 mmol min⁻¹ g_{Au}⁻¹. Keiner der kommerziellen Katalysatoren wies Goldleaching auf.

Weil einige der selbst hergestellten Goldkatalysatoren für die anderen Edukte aktiver sind als die kommerziellen und auch hier in der Genapoloxydation eine ähnliche Aktivität aufweisen, wurden für die weiteren Versuche diese verwendet. Aus dem Screening wurde wie schon bei der PEG M 1000 Oxidation der Katalysator P 25 DP Urea ausgewählt, um weitere Untersuchungen durchzuführen.

7.1.2 Variation der Reaktionsparameter

Im Folgenden wurde die Abhängigkeit der Aktivität der Genapol LA 050 Oxidation von der Eduktkonzentration, vom Druck, von der Temperatur und vom pH-Wert untersucht.

Der Einfluss der Eduktkonzentration auf die Aktivität wurde untersucht. Die Katalysatormenge und Reaktionszeit sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Die Werte wurden so gewählt, dass zum Ende der Reaktionszeit kein Laugenverbrauch mehr auftrat und so auf vollständigen Umsatz geschlossen werden konnte.

Tabelle 34: Katalysatormenge Au P25 DP Urea und Reaktionsdauer für verschiedene Genapol LA 050 Konzentrationen (80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Eduktkonzentration [%]	Katalysatormenge [g]	Edukt-Kat-Verhältnis [g mg _{Au} ⁻¹]	Reaktionszeit [h]
5	4,0	1,3	22
10	4,0	2,5	88
15	9,0	1,7	43
20	9,0	3,3	85

Bei keinem der Versuche konnte in der abgetrennten Reaktionslösung Gold- oder Titanleaching nachgewiesen werden.

Die graphische Auftragung der spezifischen Aktivität (Abbildung 89) zeigt einen starken Abfall der Aktivität von 5 zu 10 %. Bei höheren Konzentrationen bleibt sie dann aber annähernd konstant. Eine Ursache dafür könnte die schlechter werdende Mischbarkeit der Reaktionslösung mit steigender Eduktkonzentration sein. Mit zunehmender Eduktkonzentration werden die Edukt-Katalysator-Mischungen immer viskoser und haben bei 20 % etwa die Konsistenz von Honig. Die Handhabung wird zusätzlich durch das starke

Aufschäumen beim Rühren erschwert. Die dadurch eventuell auftretende schlechte Durchmischung kann dazu führen, dass nicht genügend Sauerstoff eingebracht wird. Die Produktlösung hingegen ist deutlich weniger viskos. Mit dem Goldkatalysator können Konzentrationen bis 20 % Edukt vollständig und selektiv oxidiert werden. Höhere Eduktkonzentrationen bilden mit dem Katalysator und Sauerstoff eine Art festen Schaum, der nicht handhabbar ist.

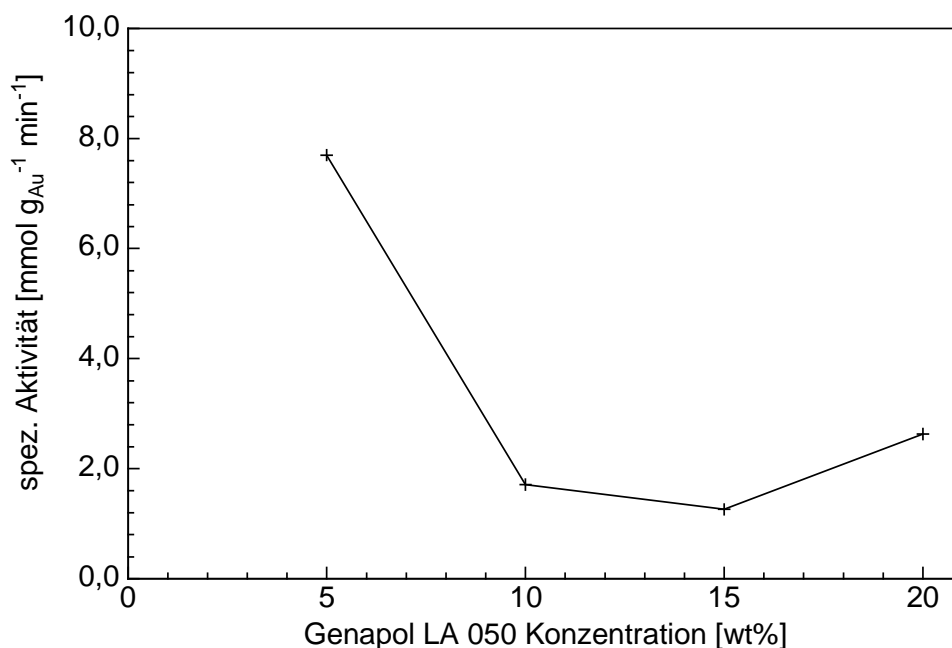


Abbildung 89: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit der Genapol LA 050 Konzentration (Au P25 DP Urea, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Um die Temperaturabhängigkeit der Genapol LA 050 Oxidation zu untersuchen, wurde die Aktivität im Temperaturbereich 60 - 80°C bestimmt (Abbildung 90).

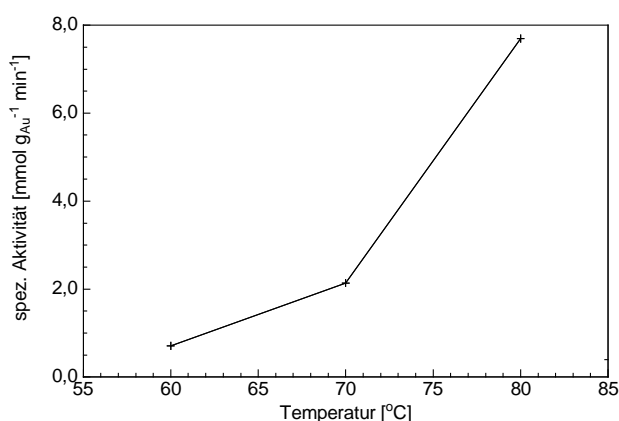


Abbildung 90: Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur bei der Oxidation von Genapol LA 050 (5 % Edukt, 4 g Au P 25 DP Urea, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

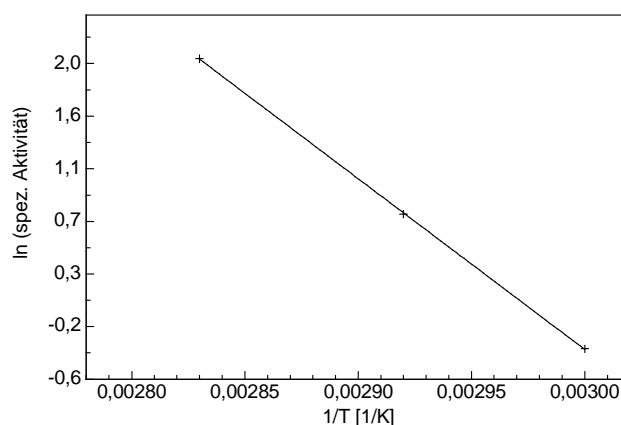


Abbildung 91: Arrhenius-Auftragung der Temperaturabhängigkeit bei der Oxidation von Genapol LA 050 ($E_A = 117$ kJ/mol)

Wie zu erwarten, nimmt die Aktivität mit steigender Temperatur zu. Die Reaktion bei 60°C verläuft entsprechend dem Laugenverbrauch nach bei einer Reaktionszeit von 22 h nicht vollständig. Zudem tritt bei dieser Temperatur ein Goldleaching auf (Au 0,8 mg/L).

Aus der Steigung in der Arrhenius- Auftragung ergibt sich eine Aktivierungsenergie E_A von 117 kJ/mol (Abbildung 91). Der Wert liegt etwas höher als die ermittelte Aktivierungsenergie für PEG M 1000 ($E_A = 92$ J/mol) und PEG S 2000 ($E_A = 91$ J/mol). Dies ist ein Hinweis, dass die chemische Umgebung der Alkoholfunktion durch den hydrophoben Rest bei Genapol etwas anders ist als die der PEGs, obwohl sich die primäre Hydroxylgruppe wie bei den PEGs am Ende einer Reihe von Ethoxygruppen befindet. Die Höhe der Aktivierungsenergie weist darauf hin, dass unter diesen Bedingungen keine Stofftransportlimitierung auftritt.

Abbildung 92 zeigt, dass mit zunehmendem Druck auch die Aktivität zunimmt. Wird der Wert bei 6 bar als Ausreißer angesehen, ergibt sich ein annähernd linearer Verlauf. Untersuchungen bei höherem Druck sind mit der verwendeten Apparatur nicht möglich. Bei 1,5 und 6 bar wurde nach 22 h entsprechend des Laugenverbrauchs kein vollständiger Umsatz erreicht. In beiden Fällen trat Goldleaching auf (1,5 bar: Au 1,3 mg/L, 6 bar: Au 0,3 mg/L).

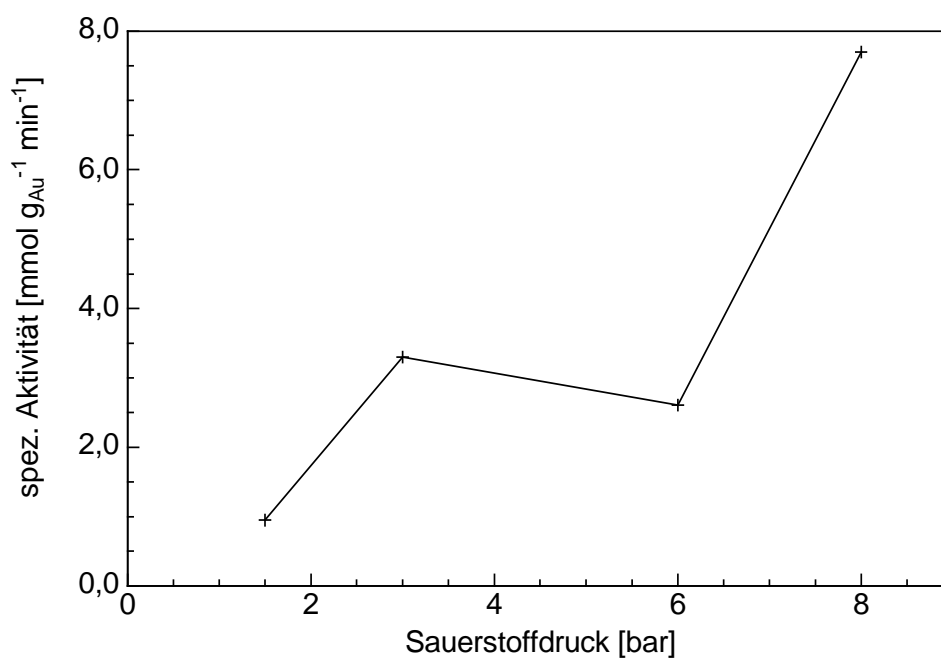


Abbildung 92: Spezifische Aktivität bei der Oxidation von Genapol LA 050 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken (1 % Au P 25 DP Urea, pH 11, 80°C, 5 % Edukt)

Die Druckabhängigkeit der Genapoloxidation ist deutlich ausgeprägter als bei den PEGs. Zusammen mit der höheren Aktivierungsenergie ist dies ein Hinweis auf veränderte Chemisorptionsverhältnisse am Katalysator. Genapol hat einen sehr starken tensidischen Charakter. Dieser könnte sich auf die Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auswirken. Außerdem tritt bei den Untersuchungen häufiger Goldleaching auf, was bei der Verwendung des gleichen Katalysators bei der PEG M 1000 Oxidation nicht der Fall ist.

7.1.3 Langzeitstabilitätsuntersuchung der Oxidation von Genapol LA 050

Für den Au P 25 DP Urea Katalysator wurde ein Langzeitstabilitätsversuch über 9 Einsätze durchgeführt. Tabelle 35 gibt eine Übersicht der Reaktionsparameter. Der Katalysator wurde zwischen den Einsätzen abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Durch diese Aufarbeitung trat ein Katalysatorverlust auf. Der erste Einsatz erfolgte mit 4,00 g Katalysator, zum 9. Einsatz konnten nach der Aufarbeitung noch 2,19 g eingesetzt werden. Obwohl die spezifische Aktivität ab dem dritten Einsatz etwa gleich bleibt, sinkt durch die verringerte Katalysatormenge jedoch der Umsatz immer weiter ab. Bei den letzten beiden Einsätzen werden nach 22 h weniger als 60 % Umsatz erreicht. Die spezifische Aktivität wurde in diesen Fällen aus dem Bereich 20 % Umsatz bis Endumsatz bei 22 h ermittelt.

Tabelle 35: Übersicht der Langzeitstabilitätsuntersuchung bei der Oxidation von Genapol LA 050 (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 1 % Au P 25 DP Urea)

Einsatz	m _{Kat} [g]	a _{Au} [mmol min ⁻¹ g _{Au} ⁻¹]	Au-Leaching [mg L ⁻¹]	Ti-Leaching [mg/L]	U _{22h} [%]
1	4,00	4,6	0	0	100
2	3,90	3,0	0,6	0	91
3	3,74	1,9	0,3	0	75
4	3,48	2,0	0,2	0	78
5	3,22	2,2	0	0	75
6	2,94	2,6	0,5	0	69
7	2,66	2,3	0,28	0	68
8	2,47	2,0*	0,42	0	51
9	2,19	2,5*	0,33	0	56

* Spezifische Aktivität im Bereich 20 % Umsatz bis Umsatz bei 22 h

Abbildung 92 zeigt den Verlauf der spezifischen Aktivität. Vom ersten zum zweiten Einsatz tritt ein starker Aktivitätseinbruch von über 50 % auf. Ab dem dritten Einsatz ist die Aktivität annähernd konstant. Jedoch werden bereits ab dem zweiten Einsatz nach 22 h nicht mehr 100 % Umsatz erreicht. Hinzu kommt, dass ab dem 2. Einsatz Goldleaching auftritt. Der Goldgehalt der Reaktionslösungen schwankt zwischen 0,2 und 0,6 mg/L.

Nach dem 9. Einsatz wurde der Goldgehalt des verwendeten Katalysators bestimmt. Der Goldgehalt beträgt nur noch 0,8 %. Dies entspricht einem Verlust von einem Fünftel des Gesamtgoldgehalts. Theoretisch kann der Goldverlust auch aus den in den Reaktionslösungen bestimmten Goldgehalten berechnet werden. Da diese aber mit <1 mg/L an der Bestimmungsgrenze der ICP liegen, ist es nicht verwunderlich, dass der so berechnete Wert von 0,93 % Au deutlich von dem direkt bestimmten abweicht.

Möglich ist zudem, dass sich das gelöste Gold an der Stahlreaktorwand abscheidet. Diese verfärbte sich während der Genapolumsetzungen, was auf sich dort abscheidendes Gold hinweist. Ein Blindversuch ohne Katalysator nach 25 Umsetzungen (Druck-, Temperatur- und repeated Batch-Versuche) ergab jedoch keine katalytische Aktivität der Reaktoroberfläche.

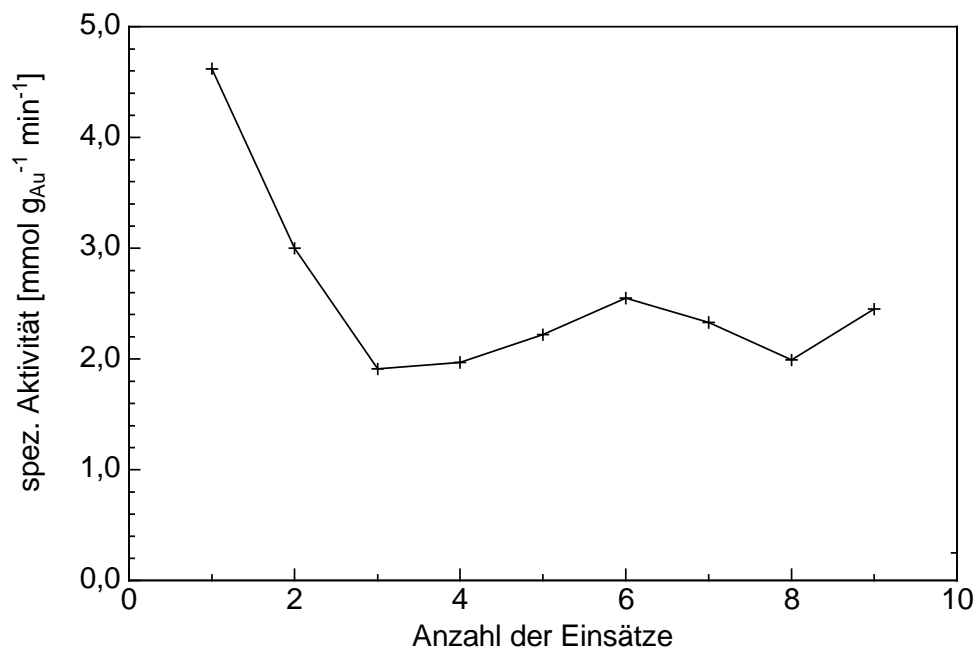
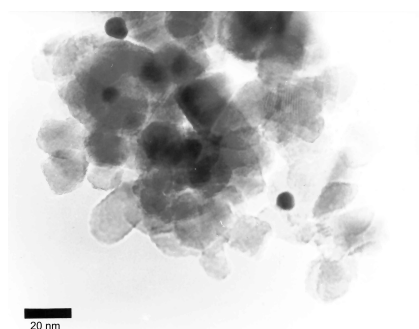
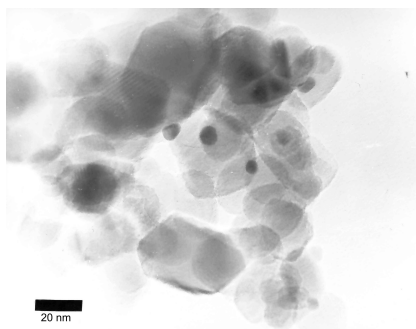


Abbildung 93: Langzeitstabilitätsuntersuchung bei der Oxidation von Genapol LA 050 (5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 1 % Au P 25 DP Urea)

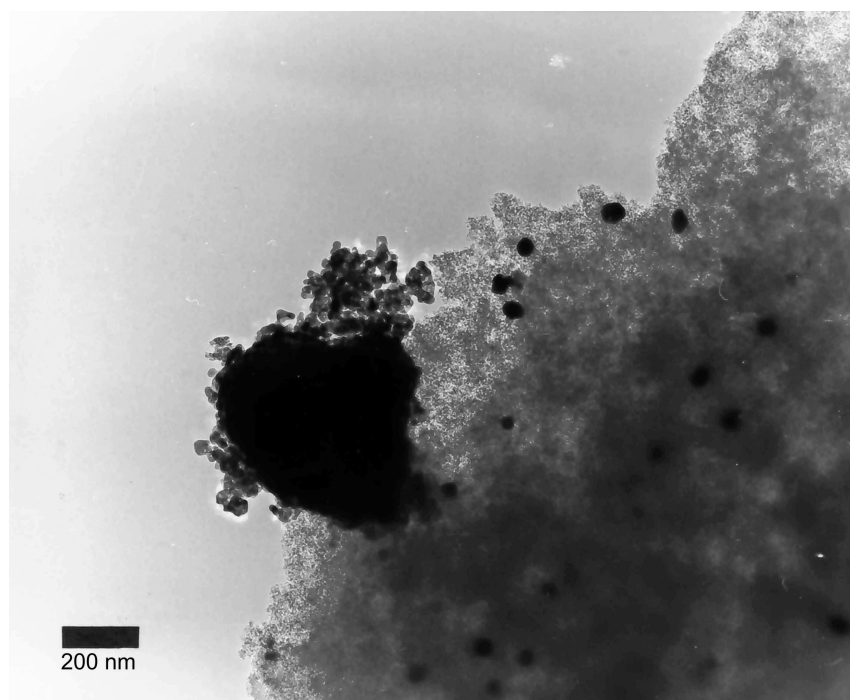
TEM Proben des Katalysators wurden vor dem ersten und nach dem neunten Einsatz genommen. Außerdem wurde eine Probe nach dem ersten Einsatz entnommen, da dort ein sehr starker Aktivitätsverlust auftrat. Abbildung 94 zeigt Fotos der TEM Untersuchung. Vor dem ersten Einsatz beträgt die Goldpartikelgröße zwischen 5 und 10 nm.



vor Einsatz (5 - 10 nm)



nach 1. Einsatz (5 - 10 nm)



nach 9. Einsatz (5 - 15 nm, 50 nm, 500 nm)

Abbildung 94: TEM-Aufnahmen des Au P 25 DP Urea Katalysators bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung der Genapol LA 050 Oxidation

Nach dem ersten Einsatz ergibt sich bei der TEM Untersuchung ein ähnliches Bild wie beim noch nicht verwendeten Katalysator. Nach dem neunten Einsatz ist eine deutliche Veränderung des Katalysators ersichtlich. Auf dem Katalysator liegen drei verschiedene Goldpartikeltypen vor. Zum einen sind noch zahlreiche kleine Goldpartikel (5 - 15 nm) vorhanden, die somit eine katalytisch aktive Größe besitzen. Zum anderen treten sehr große Goldagglomerate von bis zu 500 nm und etwas kleinere Agglomerate im Bereich von 50 nm auf.

Die TEM-Aufnahme des 50 nm großen Goldpartikels zeigt, dass keine komplette Verschmelzung der Goldpartikel auftritt, sondern eher ein loser Zusammenhang aus den kleinen Goldpartikeln gebildet wird, in dem die Form der Einzelpartikel noch gut zu erkennen ist. Ein ähnliches Ergebnis fanden Prati et al. für Gold-Palladium-Katalysatoren in der Glyceroloxidation [146]. Bei der Größe der Partikel hätten sie einen stärkeren Einbruch der Aktivität erwartet. Ihre HR-TEM Aufnahmen konnten jedoch bestätigen, dass es sich zum größten Teil um lose agglomerierte kleine Partikel handelte. Sie schlossen daraus, dass diese einen Teil ihrer Aktivität beibehalten hatten. Dies könnte bei der Genapoloxidation ebenfalls der Fall sein und die doch konstante Aktivität ab dem dritten Einsatz erklären. Da TEM-Aufnahmen nur einen kleinen Teil der Probe widerspiegeln, ist es nicht unmöglich, dass bereits nach dem ersten Einsatz größere Partikel vorlagen. Ihr Anteil wäre aber auf jeden Fall geringer als nach dem 9. Einsatz.

Die Langzeitstabilitätsuntersuchung zeigt, dass bei der Genapol LA 050 Oxidation der Goldkatalysator langsam deaktiviert. Zwei Hauptursachen konnten festgestellt werden:

1. Goldverluste durch Leaching in die Reaktionslösung
2. Aktivitätsverlust durch Agglomeration (Sintern)

Da beide Phänomene bei der PEG Oxidation nicht auftraten und dort trotzdem ein Aktivitätseinbruch bei der Langzeitstabilitätsuntersuchung auftrat, kann auch bei der Genapoloxidation zusätzlich eine Produktinhibierung nicht ausgeschlossen werden.

Aus den Versuchen mit den Goldkatalysatoren in der Genapoloxidation geht hervor, dass Goldleaching scheinbar immer auftritt, wenn der Umsatz noch nicht vollständig ist, also das Goldleaching intermediär stattfindet. Dieses Phänomen wird im Weiteren untersucht.

7.2 Oxidation von Genapol LA 070 an Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren

Genapol LA 050 kann an Goldkatalysatoren mit sehr guter Selektivität auch bei hohen Konzentrationen vollständig oxidiert werden. Die erreichten Aktivitäten sind jedoch gering und die Langzeitstabilität unbefriedigend. Deshalb wurde der bei den PEGs sehr aktive Gold-Platin-Bimetallkatalysator auch für die Genapoloxidation eingesetzt. Für diese Versuche wurde jedoch das etwas besser wasserlösliche Genapol LA 070 verwendet, um die Handhabung zu verbessern. Damit sind Konzentrationen bis ca. 40 % für die Oxidation einsetzbar.

7.2.1 Variation des Gold-Platin-Verhältnisses

Für die Genapol LA 070 Oxidation wurden Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren eingesetzt. Da das Fenster für das optimale Au/Pt-Verhältnis bei der PEG S 2000 Oxidation sehr klein war, wurde für die Genapoloxidation nochmals ein Screening des Metallverhältnisses durchgeführt. Dazu wurden Katalysatoren mit Platin-Gold-Verhältnissen von 0:100, 10:90, 20:80 und 30:70 hergestellt und bei der Oxidation einer 5 %igen Genapol LA 070 Lösung unter Standardbedingungen eingesetzt.

Um intermediäres Leaching bei dem Screening der Bimetallkatalysatoren zu berücksichtigen, wurde nicht der Goldgehalt der Reaktionslösung nach Vollumsatz bestimmt, sondern eine Probe bei 20 % Umsatz entnommen. Die per ICP ermittelten Werte für das Metall-leaching und spezifischen Aktivitäten sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Beim Metall-leaching ist angegeben, welche Konzentration mittels ICP gemessen wurde und wie viel Prozent des Metalls entsprechend in Lösung gegangen sein mussten.

Tabelle 36: Au-Pt-Imp-(NaBH₄) Katalysatorscreening für die Oxidation von Genapol LA 070 (4 g Katalysator, 5 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Katalysator	Au [%]	Pt [%]	a_{Me} [mmol min ⁻¹ g _{Me} ⁻¹]	Au-Leaching* [% (mg/L)]	Pt-Leaching* [% (mg/L)]
Au-Pt-Imp (NaBH ₄)	1,00	0	5,6	3 (1,2)	-
Au-Pt-Imp (NaBH ₄)	0,90	0,10	17,4	1 (0,4)	0
Au-Pt-Imp (NaBH ₄)	0,80	0,20	10,1	4 (1,3)	6 (0,5)
Au-Pt-Imp (NaBH ₄)	0,70	0,30	10,8	8 (2,2)	11 (1,3)

* bei 20 % Umsatz

Zur besseren Vergleichbarkeit ist die spezifische Aktivität der Katalysatoren in Abbildung 95 graphisch dargestellt.

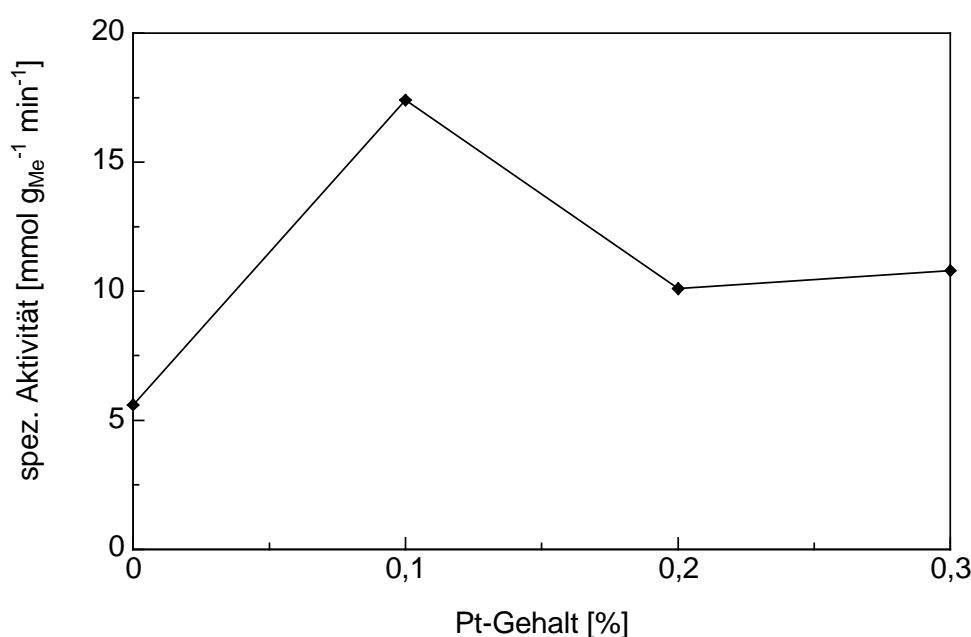


Abbildung 95: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit des Platingehaltes (4 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄), 5 % Genapol LA 070 Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Bei allen Katalysatoren wurde Metallleaching bei 20 % Umsatz festgestellt. Dieses war für das Gold-Platin-Verhältnis von 90:10 mit Abstand am geringsten. Außerdem zeigen diese Ergebnisse, dass, obwohl bei den Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren nach Vollumsatz kein Leaching festgestellt wurde, intermediäres Leaching auftritt. Dies bestätigt die Beobachtung bei reinen Goldkatalysatoren, bei denen bei Reaktionen mit nicht vollständigem Umsatz ebenfalls ausnahmslos Leaching festgestellt wurde.

Die größte Aktivität wurde wie bei PEG S 2000 für das Platin-Gold-Verhältnis von 10:90 ermittelt. Der Aktivitätsanstieg ist allerdings hier nicht so ausgeprägt wie bei der Oxidation von PEG S 2000.

7.2.2 Langzeitstabilitätsuntersuchung

Mit dem aktivsten Au-Pt-Imp-(NaBH₄)-Katalysator (0,9 % Au/ 0,1 % Pt) wurde eine Langzeitstabilitätsuntersuchung in der Oxidation von 20 % Genapol LA 070 durchgeführt. Der Katalysator wurde insgesamt viermal eingesetzt und verlor in dieser Zeit deutlich an Aktivität (Abbildung 96).

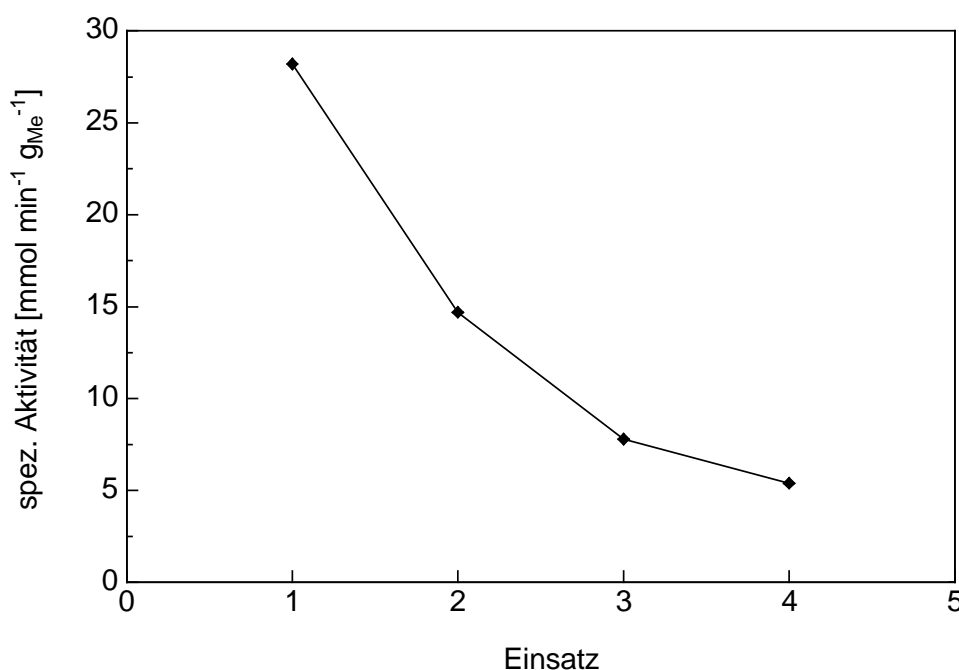


Abbildung 96: Aktivitätsverlust während der Langzeitstabilitätsuntersuchung von Au-Pt-Imp-(NaBH₄) mit 20 % Genapol LA 070 (12 g Katalysator, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

In Abbildung 97 sind die entsprechenden Titrationskurven dargestellt. Während des ersten Katalysatoreinsatzes wurde eine Probe genommen (Absatz in der schwarzen Kurve), und der Metallgehalt der Lösung wurde mittels ICP-Messungen bestimmt. Sowohl leichtes Gold- (0,5 %) als auch Platinleaching wurde festgestellt. Die Platinmenge in Lösung konnte nicht genau bestimmt werden, da sie unterhalb der Bestimmungsgrenze des ICP-Gerätes lag. Nach vollständigem Umsatz war die Reaktionslösung jedoch gold- und platinfrei, so dass sich beide Metalle wieder vollständig auf dem Träger abgeschieden haben müssen.

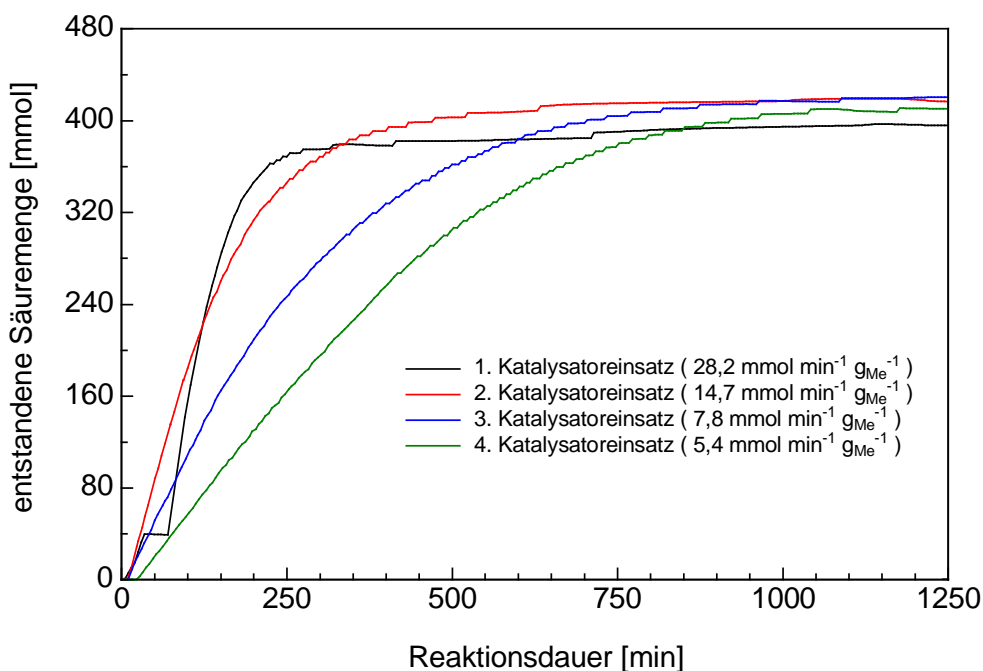


Abbildung 97: Titrationskurven zur Langzeitstabilitätsuntersuchung von Au-Pt-Imp-(NaBH₄) mit 20 % Genapol LA 070 (12 g Katalysator, 20 % Edukt, 80°C, pH 11, 8 bar Sauerstoffpartialdruck)

Die TEM-Aufnahmen dieser Langzeitstabilitätsuntersuchung sind in Abbildung 98 und 99 dargestellt. Vor dem Einsatz haben die Goldpartikel eine Größe von 2,4 - 10 nm und wiesen eine hexagonale Struktur auf. Dies entspricht auch etwa der Größe und Struktur der reinen Goldkatalysatoren (5 - 10 nm).

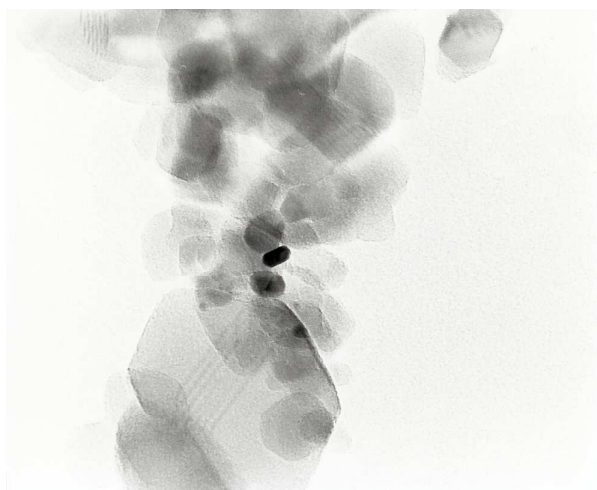


Abbildung 98: TEM-Aufnahme Au-Pt-Imp-(NaBH₄) vor Einsatz in der Genapol LA 070-Oxidation (2,4 - 10 nm)

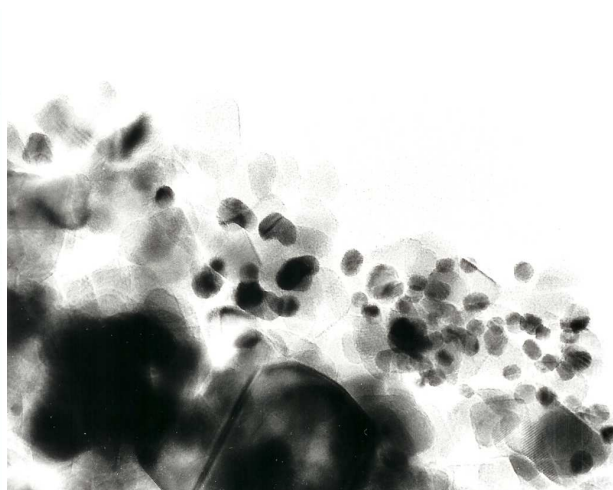


Abbildung 99: TEM-Aufnahme Au-Pt-Imp-(NaBH₄) nach dem 4. Einsatz in der Genapol LA 070-Oxidation (3,3 - 17 nm)

Nach dem 4. Einsatz sind die Partikel mit 3,3 - 17 nm etwas vergrößert. Außerdem ist die Form deutlich unregelmäßiger und wie beim Goldkatalysator treten lose Cluster auf. Diese Art der Veränderung ist irreversibel und führt zur Deaktivierung.

Wie bei den reinen Goldkatalysatoren tritt ein Partikelwachstum auch beim Gold-Platin-Bimetallkatalysator auf, auch wenn das Leaching, wie in Tabelle 36 gezeigt, geringer ist.

7.2.3 Oxidation von Genapol LA 070 unter erhöhtem Druck im Stahlautoklaven

Die Edelstahlreaktoren können wegen ihres Aufbaus und Zubehörs bei maximal 90°C und 10 bar Sauerstoffpartialdruck betrieben werden. Höhere Drücke und Temperaturen können dagegen im Autoklaven angewendet werden. Nachteilig ist jedoch, dass dann eine pH-Regelung nicht möglich ist.

Wichtig für die Reaktionsdurchführung bei hohen Genapol LA 070 Konzentrationen ist, dass sowohl das Edukt als auch der Katalysator in heißem Wasser vorsuspendiert werden. Aus Vorversuchen ging hervor, dass bei der Verwendung von kaltem statt warmen Wasser die Aktivität nur ein Sechstel beträgt (bei 20 % Edukt statt 28,6 nur 4,6 mmol min⁻¹ g_[Me]⁻¹) und das Reaktionsgemisch sehr viskos ist. Bei der Verwendung von kaltem Wasser bildet sich bei der Zugabe von Natronlauge eine weiße, dickflüssige Emulsion, die auch beim Erwärmen ihre Viskosität nicht wesentlich ändert. Aber trotz der Verwendung von heißem Wasser für den Reaktionsansatz, dem Vorsuspendieren des Katalysators und der Verwendung des hydrophileren Genapols LA 070 statt LA 050, ist das Reaktionsgemisch ab ca. 40 % Eduktkonzentration honigartig und die Durchmischung dadurch beeinträchtigt.

Wie bei Oxidation von PEG S 2000 wurden auch bei Genapol LA 070 Versuche ohne pH-Kontrolle durchgeführt. Auch hier sinkt die Aktivität, wenn die gesamte NaOH-Menge vor Reaktionsbeginn zugegeben wird, jedoch nicht so stark wie bei PEG S 2000. Bei einer 20%igen Genapol LA 070 wird noch ca. ein Drittel der Aktivität erreicht im Vergleich zur Reaktion mit pH-Kontrolle bei gleicher Konzentration. Tabelle 37 gibt eine Übersicht der im Autoklaven durchgeführten Versuche.

Tabelle 37: Versuchsübersicht - Oxidation von Genapol LA 070 im Autoklaven ohne pH-Kontrolle (Zugabe NaOH vor Reaktionsbeginn, Katalysator Au-Pt-Imp-(NaBH₄))

Eduktkonzentration [%]	Druck [bar]	T [°C]	NaOH [mL]	m (Kat) [g]	a _{Me} [mmol min ⁻¹ g _{Me} ⁻¹]
10	5	80	3	0,8	4,8
10	8	80	3	0,8	8,5
10	30	80	3	0,8	3,2
20	8	80	6	1,6	9,3
20	30	80	6	1,6	7,7
20	30	100	6	1,6	35,8
20	30	125	6	1,6	36,2
20	30	140	6	1,6	4,7
20	30	168	6	1,6	-
30	8	80	9	2,4	8,3
40	8	80	12	3,2	8,6

Abbildung 100 zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Aktivität von der erhöhten Temperatur. Wie aus den bisherigen Versuchen zu vermuten, steigt die Aktivität zunächst mit steigender Temperatur deutlich an. Ab 100°C bleibt die Aktivität jedoch konstant und bricht bei 140°C stark ein. Bis 125°C verläuft die Reaktion selektiv zur Monosäure. Bei höheren

Temperaturen treten Zersetzungsprodukte auf. Bei 160°C liegt nach Reaktionsende kein Zielprodukt mehr vor, sondern nur noch ein Gemisch von komplexen Zersetzungsprodukten.

Daneben ist in Abbildung 101 der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die spezifische Aktivität bei einer 10 %igen Lösung und 80°C dargestellt. Ersichtlich ist, dass eine drastische Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes und damit der Sauerstoffkonzentration nicht zu einer entsprechenden Erhöhung der Aktivität führt. Wie bei der Oxidation von Genapol LA 050 steigt die Aktivität im Bereich zwar zwischen 5 und 8 bar an, bei 30 bar ist sie jedoch sogar niedriger als bei 5 bar. Eine Verwendung von Sauerstoffpartialdrücken größer als 8 bar ist daher nicht sinnvoll. Ein ähnliches Verhalten, nur bei etwas tieferem Druck, konnte bei der Oxidation von PEG S 2000 an reinen Goldkatalysatoren beobachtet werden. Auch hier kann eine Reaktionsordnung kleiner eins vermutet werden.

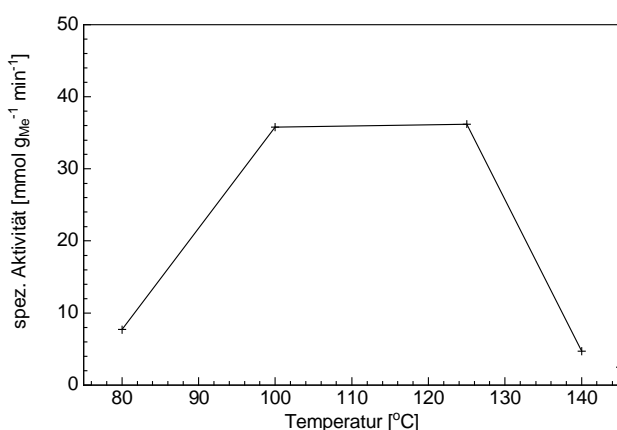


Abbildung 100: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit der Temperatur bei der Oxidation von Genapol LA 070 im Autoklaven (1,6 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄) Katalysator, 20 % Edukt, 30 bar Sauerstoffpartialdruck)

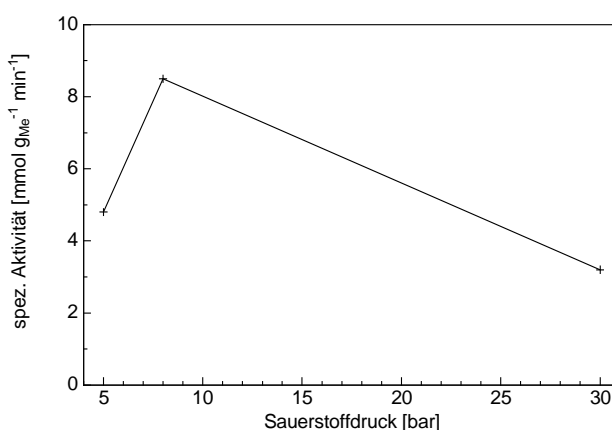


Abbildung 101: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdruckes bei der Oxidation von Genapol LA 070 im Autoklaven (0,8 g Au-Pt-Imp-(NaBH₄) Katalysator, 10 % Edukt, 80°C)

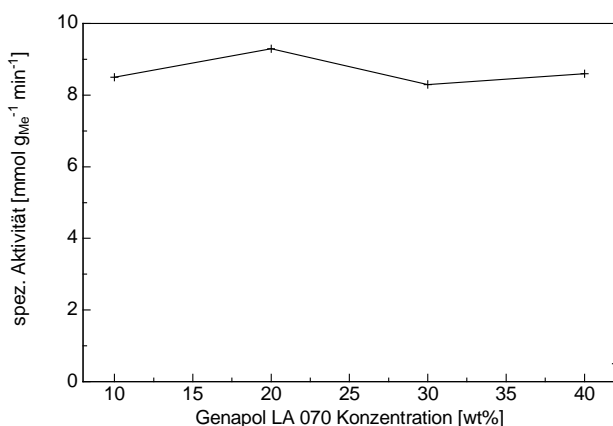


Abbildung 102: Spezifische Aktivität in Abhängigkeit der Eduktkonzentration bei der Oxidation von Genapol LA 070 im Autoklaven (Au-Pt-Imp-(NaBH₄) Katalysator, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 80°C)

Ähnliches gilt für die Abhängigkeit der Genapol LA 070-Konzentration (Abbildung 102). Die Aktivität ist über den untersuchten Konzentrationsbereich annähernd konstant. Jedoch ändert sich die Konsistenz der Reaktionslösung, wie bereits oben beschrieben, deutlich. Damit können auch Stofftransportvorgänge beeinflusst werden. Außerdem ist die Aktivität bei Reaktionen ohne pH-Kontrolle, das heißt bei sehr hohen NaOH-Konzentration, niedriger als bei Reaktionen mit pH-Kontrolle bei pH 11. Je höher die Konzentration, je höher ist bei diesen Versuchen ohne pH-Kontrolle auch die NaOH-Konzentration. Aus dieser Kurve kann daher keine wirkliche Abhängigkeit der Konzentration hergeleitet werden, sondern nur, dass auch sehr hohe Konzentrationen Genapol LA 070 (40 %) mit diesem Katalysator selektiv, vollständig und mit guter Geschwindigkeit oxidiert werden können.

7.3 Goldleaching bei der Verwendung von Genapolen

7.3.1 Goldleaching in Genapol- und Genapolsäure-Lösungen (LA 050)

Bei den Oxidationen von Genapol LA 050 an Goldkatalysatoren wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dass bei unvollständigem Umsatz Goldleaching auftritt. Das weist darauf hin, dass zwischen Umsatz und damit zwischen der Genapol- und Genapolsäurekonzentration und dem auftretenden Goldleaching ein Zusammenhang besteht. Deshalb wurden zur genaueren Untersuchung während einer Umsetzung von Genapol LA 050 (5 % Edukt, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au P 25 DP Urea) in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und mittels ICP-AES ihr Goldgehalt bestimmt. Abbildung 103 zeigt die Titrationskurve und die Goldgehalte der Proben.

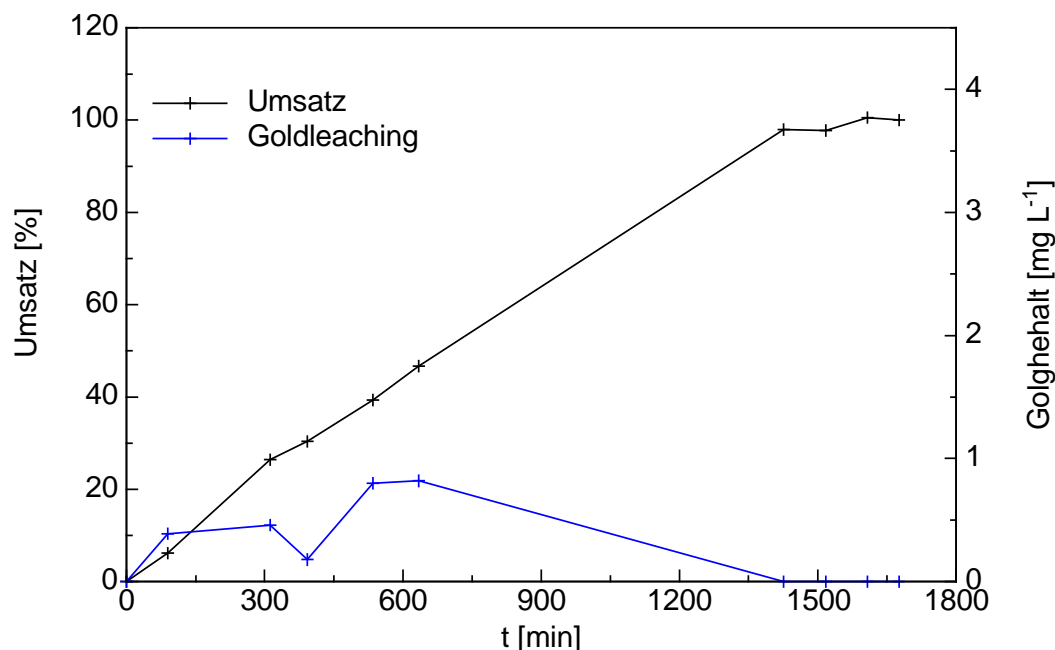


Abbildung 103: Versuch zum Goldleaching bei der Oxidation von Genapol LA 050 (5 % Edukt, 80°C, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 4 g Au P 25 DP Urea)

Schon bei der ersten Probe ist Goldleaching nachweisbar. Während der Umsetzung befinden sich bis zu $0,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Gold in der Reaktionslösung. Das bedeutet, dass bis zu 2 % des Goldes vom Träger abgelöst werden. Das Maximum des Goldgehaltes wird nach etwa 10 Stunden erreicht. In der Endprobe nach 24 Stunden bei vollständigem Umsatz, ist dagegen kein Gold mehr in der Reaktionslösung nachweisbar. Bei der Reaktion tritt also eindeutig intermediäres Leaching auf.

Die Genapol LA 050-Konzentration scheint also eine entscheidende Rolle zu spielen, da am Ende der Reaktion, wenn kaum noch Edukt in der Lösung vorhanden ist, kein Gold mehr in der Reaktionslösung nachweisbar ist.

Genapol LA 050 ist ein starkes Tensid und ist eindeutig in der Lage, das Gold vom Trägermaterial zu lösen. Da sich am Ende der Reaktion das Gold wieder auf dem Trägermaterial befindet, bildet sich vermutlich intermediär ein Kolloid, bei dem das Genapol LA 050 als Kolloidstabilisator fungiert. Um die Intensität des Leachings zu untersuchen, wurde der Au P 25 DP Urea Katalysator in verschiedenen Genapol LA 050 Konzentrationen suspendiert und auf Goldleaching untersucht. Die gemessenen Gold- und Titankonzentrationen sind in Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38: Gold- und Titankonzentrationen im Überstand verschiedener Genapol-Katalysator-Mischungen aus Versuchen zum Goldleaching bei pH 11

Genapolkonzentration [%]	Au [mg L^{-1}]	Ti [mg L^{-1}]	Verhältnis Au/TiO ₂ [%]
1	25,2	219	19,5
5	9,9	517	3,2
10	0,8*	0,3*	-
20	0	0	-

* Unterhalb der Bestimmungsgrenze, daher nicht zur Berechnung verwendet

Die vollständige Abtrennung des Katalysators ist bei niedrigen Genapol-Konzentrationen sehr schwierig. Trotz Filtration und Zentrifugieren verbleibt Titanoxid suspendiert, was auf einen stabilisierenden Effekt des Genapols auf die Primärpartikel des Titandioxids hindeutet. Deshalb ist in der Tabelle ebenfalls das Gold-Titandioxid-Verhältnis ausgewiesen. Dieses zeigt, dass das Verhältnis Gold zu Titandioxid deutlich höher ist als im ursprünglich hergestellten Katalysator, wo es 1 % beträgt. Daher handelt es sich nicht um suspendierte Au-TiO₂-Katalysatorpartikelteichen, sondern auch um Goldkolloide in der Lösung. Zu erkennen ist, dass bei geringen Genapol LA 050 Konzentrationen das Goldleaching stärker ist als bei höheren Konzentrationen. Bei einer 20 %igen Lösung ist kein Gold im Überstand nachweisbar.

7.3.2 Oxidation von Genapol LA 070 an Goldkolloiden

Wie bereits diskutiert, tritt bei der Oxidation von Genapolen an Goldkatalysatoren intermediäres Goldleaching auf. Dies kann durch die Verwendung von Platin als Zweitmetall und hohe Genapolkonzentrationen minimiert werden. Dennoch ergibt sich die Frage, ob das intermediär abgelöste Gold katalytisch aktiv ist und wenn ja, wie stark.

Bei der Langzeituntersuchung bei der Oxidation von Genapol LA 050 mit einem Goldkatalysator war am Ende der Untersuchung eine niedrige, aber konstante spezifische Aktivität zu verzeichnen. Dort wurde jedoch kein Vollumsatz mehr erreicht und es war Gold in der Reaktionslösung vorhanden. Die Lösung bestand also aus kolloidalem Gold, Genapol und Genapolsäure. Daraus ergibt also die Frage, wie aktiv ist das kolloidale Gold in der Reaktionslösung? Dazu wurden sowohl durch Genapol stabilisierte als auch durch Genapolsäure stabilisierte Goldkolloide hergestellt. Diese Genapol- bzw. Genapolsäure-stabilisierten Kolloide wurden als Katalysator unter Standardbedingungen in einer 5%igen Genapol LA 070 Lösung im Stahlreaktor eingesetzt.

Nicht ganz überraschend zeigen beide Goldkolloide Aktivität in der Genapol LA 070 Oxidation. Die erhaltenen Aktivitäten und Umsätze sind in Abbildung 104 dargestellt, zusammen mit den Werten für die Umsetzung mit einem Au P25 DP Urea Katalysator. Die Goldmenge für die Kolloide wurde so gewählt, dass sie der Standardmenge (4 g) eines 1 %igen Goldkatalysators entsprach.

Die Aktivität des genapolsäurestabilisierten Kolloids lag unerwartet hoch und im Bereich des geträgerten Goldkatalysators. Das genapolstabilisierte Goldkolloid zeigte eine etwas geringere Aktivität. Als Ursache für die verminderte Aktivität kann der während der Reaktion auftretende schwarze Niederschlag vermutet werden, der die Zersetzung des Goldkolloids anzeigt. Dagegen war das genapolsäurestabilisierte Goldkolloid stabil und verblieb in der Lösung.

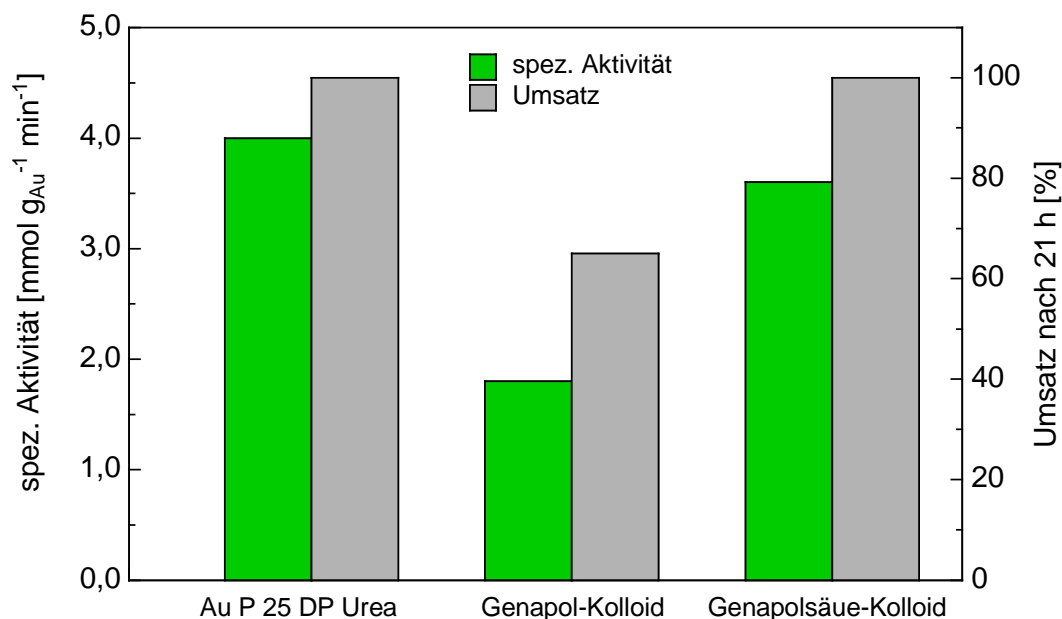


Abbildung 104: Spezifische Aktivitäten und Umsätze bei der Verwendung von genapol- und genapolsäurestabilisierten Goldkatalysatoren (pH 11, 80°C, 5 % Edukt, 8 bar Sauerstoffpartialdruck, 40 mg Au-Kolloid, 4 g 1 % Au P 25 DP Urea)

Ebenfalls untersucht wurde, ob sich die Kolloide bei pH 11 auf dem Trägermaterial P25 absorbieren lassen. Beide Kolloide wurden nur sehr schlecht abgeschieden. Die schlechte Abscheidung war nur für das genapolstabilisierte Kolloid zu erwarten, aber nicht für das genapolsäurestabilisierte, da in den anderen Versuchen der goldkatalysierten Genapol-

oxidation bei vollständigem Umsatz, d.h. in Gegenwart von Genapolsäure, kein Gold mehr in Lösung ist. Das genapolsäurestabilisierte Kolloid wird daher vermutlich durch das bei der Herstellung verwendete Natriumborhydrid zusätzlich stabilisiert. Dies ist als Stabilisator besonders für sehr kleine Goldkolloide bekannt [23].

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur selektiven Oxidation von Glucose und ethoxylierten Alkoholen mit Sauerstoff zu den korrespondierenden Carbonsäuren an Gold- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren durchgeführt.

In der Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass Goldkatalysatoren hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität, Selektivität und Aktivität dem technischen Einsatz in der Glucoseoxidation gewachsen sind.

Um ihre technische Anwendbarkeit zu zeigen, wurden Glucoseoxidationen innerhalb eines sehr breiten Glucosekonzentrationsbereiches (1 % bis 57,5 %) und Sauerstoffpartialdruckbereiches (1,5 bar bis 9 bar) durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass die Aktivitäten mit steigendem Sauerstoffpartialdruck steigen und mit steigender Glucoseanfangskonzentration ein Maximum bei 20 - 30 % durchlaufen.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung im Bezug auf Sauerstoff zeigte, dass sie mit steigender Glucosekonzentration ansteigt. Daraus kann auf eine konkurrierende Adsorption von Sauerstoff und Glucose geschlossen werden, dass heißt, dass die Reaktion dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus folgt.

Außerdem wurde die Langzeitstabilität der Goldkatalysatoren in der Glucoseoxidation unter kontinuierlichen Bedingungen bestimmt. Dazu wurde ein kontinuierlicher Rührkessel (CSTR) geplant und aufgebaut, der es ermöglicht, die pulverförmigen Goldkatalysatoren im Drei-Phasensystem kontinuierlich zu verwenden. Um den kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, wurde erstmals ein Ultraschallseparator zur Abtrennung von pulverförmigen Katalysator eingesetzt.

Nachdem sichergestellt werden konnte, dass der CSTR für den kontinuierlichen Betrieb geeignet ist, wurden sowohl IW- als auch DP Urea-Goldkatalysatoren auf Aluminiumoxid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Beide Katalysatoren zeigten eine hervorragende Langzeitstabilität von 70 bzw. 110 Tagen ohne Verlust von Aktivität und Selektivität. Anzumerken ist, dass die Versuche nicht wegen Deaktivierung des Katalysators abgebrochen wurden. Beide Katalysatoren weisen eine hohe Robustheit auf. Der IW-Katalysator überstand mehrfachen mikrobiellen Befall mit anschließender 2-Propanol-Desinfektion bzw. Heizen bei 70°C ohne Beeinträchtigung. Hochgerechnet wurden mit diesem Katalysator 4 t Gluconsäure pro Gramm Gold hergestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Goldkatalysatoren in der selektiven Glucoseoxidation extrem stabil und aktiv sind. Die Erkenntnisse stellen eine wichtige Grundlage für die technische Anwendung dar, die zurzeit in einer Demonstrationsanlage getestet wird.

Ebenfalls konnte in dieser Arbeit erstmals das Potential von Goldkatalysatoren und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der Oxidation der primären Alkoholfunktion von Polyethylenglycolen (PEGs) und Fettalkoholethoxylaten (Genapolen) gezeigt werden. Die Selektivität der Katalysatoren erwies sich als hervorragend. Bei den PEGs konnten Eduktkonzentrationen bis zu 100 % erreicht werden.

trationen bis 50 % und bei den Genapolen bis 20 % vollständig und selektiv mit guter Aktivität zu den korrespondierenden Carbonsäuren oxidiert werden. Damit sind trotz noch nicht ausreichender Langzeitstabilität bereits wichtige technische Parameter erfüllt.

Die spezifischen Aktivitäten der Goldkatalysatoren sind in der Alkoholorxidation deutlich niedriger als in der Oxidation der Aldehydfunktion von Glucose. Tabelle 39 zeigt dies an Beispielen. Für die Oxidation von ethoxylierten Alkoholen sind ein höherer pH-Wert, eine höhere Temperatur und größere Katalysatormengen notwendig, um ausreichende Umsätze zu erzielen.

Tabelle 39: Spezifische Aktivität unterschiedlicher Edukte mit unterschiedlichen Gold- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren (9 bar Sauerstoffpartialdruck)

Edukt	Katalysator	Reaktionsbedingungen	spez. Aktivität [mmol g _{Me} ⁻¹ min ⁻¹]
Glucose	0,3 % Au Al ₂ O ₃ DP Urea	40°C, pH 9, 20 % Edukt	5100
Glucose	0,3 % Au Al ₂ O ₃ DP Urea	40°C, pH 9, 5 % Edukt	2800
Glucose	1 % Au P25 DP Urea	40°C, pH 9, 2 % Edukt	160
PEG M 1000	1 % Au P25 DP Urea	80°C, pH 11, 5 % Edukt	3,3
PEG S 2000	1 % Au P25 DP Urea	80°C, pH 11, 5 % Edukt	2,5
PEG S 2000	Au-Pt-Imp-(NaBH ₄) P25	80°C, pH 11, 5 % Edukt	37,0
Genapol LA 050	1 % Au P25 DP Urea	80°C, pH 11, 5 % Edukt	7,7
Genapol LA 070	Au-Pt-Imp-(NaBH ₄) P25	80°C, pH 11, 5 % Edukt	17,4

Der Unterschied zwischen Aldehyd- und Alkoholorxidation zeigte sich auch in unterschiedlichen Aktivierungsenergien der verschiedenen Edukte (Tabelle 40). Die Aktivierungsenergie für die Oxidation der primären Alkoholfunktion ist deutlich höher als die der Aldehydfunktion von Glucose.

Tabelle 40: Aktivierungsenergie der verschiedenen Edukte an Goldkatalysatoren

Edukt	Katalysator	T-Bereich [°C]	Aktivierungsenergie [kJ mol ⁻¹]
Glucose	0,3 % Au Al ₂ O ₃ DP Urea	20 – 60	54
Glucose	0,3 % Au Al ₂ O ₃ DP IW (Konti)	35 – 60	52
PEG M	1 % AU P25 DP Urea	60 – 80	92
PEG S	1 % AU P25 DP Urea	60 – 80	91
Genapol LA 050	1 % AU P25 DP Urea	60 – 80	117

In der Glucoseoxidation erwiesen sich Goldkatalysatoren geträgert auf Aluminiumoxid als sehr aktiv und stabil. Wegen des notwendigen hohen pH-Werts in der Alkoholorxidation ist Aluminiumoxid als Trägermaterial dort jedoch nicht geeignet. Deshalb wurde ein Katalysatorscreening nach Goldkatalysatoren auf verschiedenen Titandioxidträgern durchgeführt. Außerdem wurden unterschiedliche Herstellungsmethoden angewendet.

Sowohl für die Genapole als auch PEGs ging aus dem Screening ein nach der DP Urea Methode hergestellter Goldkatalysator auf Titanoxid P25 als am geeignetsten hervor. Mit diesem Katalysator wurden weitere Untersuchungen für beide Edukte durchgeführt.

Zusammenfassend kann für die Alkoholorxidation an Goldkatalysatoren gesagt werden, dass der pH-Wert und die Temperatur einen starken Einfluss auf die spezifische Aktivität haben. Geringen Einfluss auf die spezifische Aktivität haben die Eduktkonzentration und der Sauerstoffpartialdruck.

Die spezifische Aktivität der Katalysatoren in der Alkoholorxidation konnte durch die Verwendung von Platin als Zweitmetall deutlich erhöht werden. Als besonders aktiv erwies sich dabei ein Gold-Platin-Bimetallkatalysator auf Titanoxid P25 mit dem Au-Pt-Verhältnis 9:1 (Tabelle 39). Mit ihm konnte die spezifische Aktivität in der Genapol-Oxidation verdoppelt werden. Bei der PEG-Oxidation wurde die spezifische Aktivität sogar um den Faktor 15 erhöht.

Die Langzeitstabilität der Gold- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der PEG-Oxidation erwies sich noch als ungenügend. TEM-Untersuchungen zeigten jedoch keinen Hinweis auf Veränderungen der Katalysatoren. Nach verschiedenen Versuchen, unter anderem auch mit zusätzlich gereinigtem Edukt, kann als Ursache eine Produktinhibierung vermutet werden.

Auch die Langzeitstabilität der Gold- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren in der Genapol-Oxidation erwies sich noch als ungenügend. Hier zeigten die TEM-Untersuchungen jedoch eine massive Veränderung des Katalysators. So wurden nach einer Langzeituntersuchung von neun Einsätzen Goldpartikel bis zu einer Größe von 500 nm gefunden. Ursache für das Partikelwachstum ist das intermediäre Leaching, das durch die starken Tenseideigenschaften der Genapole hervorgerufen wird. Eine deutliche Verbesserung, wenn auch keine komplette Verhinderung des intermediären Leachings konnte durch die Verwendung vom Gold-Platin-Bimetallkatalysator und von hohen Genapolkonzentrationen erzielt werden.

Gold- und Gold-Platin-Bimetallkatalysatoren stellen eine vielversprechende Option für die Oxidation von ethoxylierten Alkoholen dar.

9 Literatur

- [1] Hagen J., Technische Katalyse - Eine Einführung, VCH, 1996.
- [2] Besson M., Gallezot P., Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts, *Catal. Tod.*, 2000, 57, 127-141.
- [3] Demirel S., Kern P., Lucas M., Claus P., Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts, *Catal. Tod.*, 2007, 122, 292-300.
- [4] Hou W., Dehm N. A., Scott R. W. J., Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts, *J. Catal.*, 2008, 253, 22-27.
- [5] Hutchings G. J., Gold catalysis in chemical processing, *Catal. Tod.*, 2002, 72, 11-17.
- [6] Prati L., Porta F., Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts - Part 1. Alcohols, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 291, 199-203.
- [7] Baatz C., Prüße U., Preparation of gold catalysts for glucose oxidation, *Catal. Tod.*, 2007, 122, 325-329.
- [8] Beltrame P., Comotti M., Della Pina C., Rossi M., Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, 297, 1-7.
- [9] Biella S., Prati L., Rossi M., Selective oxidation of D-glucose on gold catalyst, *J. Catal.*, 2002, 206, 242-247.
- [10] Comotti M., Della Pina C., Matarrese R., Rossi M., Siani A., Oxidation of alcohols and sugars using Au/C catalysts - Part 2. Sugars, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 291, 204-209.
- [11] Mirescu A., Prüße U., A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 70, 644-652.
- [12] Bond G. C., Thompson D. T., Catalysis by gold. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1999, 41, 319-388.
- [13] Schwister K., Taschenbuch der Verfahrenstechnik, Carl Hanser Verlag, 2005.
- [14] Thomas J. M., Thomas W. J., Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, 1996.
- [15] Hagen J., Industrial Catalysis - A Practical Approach, Wiley-VCH, 2006.
- [16] Schlögl R., Heterogeneous Catalysis - Still Magic Or Already Science, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1993, 32, 381-383.
- [17] Lamber R., Jaeger N., Schulzekloff G., Microstructures Resulting from Metal-Support Interactions on Heterogeneous Catalysts, *CIT* 1991, 63, 681-691.
- [18] Köhler K., Schläpfer C. W., Koordinationschemie an Oberflächen, *Ch. i. u. Z.* 1993, 27, 248-255.
- [19] Vordonis L., Akratopulu A., Koutsoukos P. G., Lycourghiotis A., Development of methods for regulating the charged surface groups of gamma-Al₂O₃ in aqueous solutions, Preparation of catalysts IV, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1987, 309-321.
- [20] D'Aniello J., Anion adsorption on alumina, *J. Catal.* 1981, 69, 9-17.
- [21] Brunelle J. P., Preparation of Catalysts by Metallic Complex Adsorption on Mineral Oxides, *Pure Appl. Chem.* 1978, 50, 1211-1229.

- [22] Ludwig S., Honicke D., Determination of Isoelectric Points of Aluminum-Oxides Produced by Conventional and Anodic-Oxidation of Aluminum, CIT 1992, 64, 639-641.
- [23] Bond G. C., Louis C., Thompson D. T., Catalysis by Gold, Imperial College Press, 2006.
- [24] Puddephat R. J., The chemistry of gold, Elsevier Scientific Publishing, 1978.
- [25] Bond G. C., The Catalytic Properties of Gold, Gold Bull., 1972, 5, 11-13.
- [26] Bond G. C., Sermon P. A., Gold Catalysts for Olefin Hydrogenation, Gold Bull., 1973, 6, 102-105.
- [27] Bond G. C., Sermon P. A., Webb G., Buchanan D. A., Wells P. B., Hydrogenation Over Supported Gold Catalysts, Chem. Comm., 1973, 444-445.
- [28] Cha D. Y., Parravano G., Surface Reactivity of Supported Gold, 1. Oxygen Transfer Between CO and CO₂, J. Catal., 1970, 18, 200-211.
- [29] Cortie M. B., The weird world of nanoscale gold, Gold Bull. 2004, 37, 12-19.
- [30] Lopez N., Norskov J. K., Janssens T. V. W., Carlsson A., Puig-Molina A., Clausen B. S., Grunwaldt J. D., The adhesion and shape of nanosized Au particles in a Au/TiO₂ catalyst, J. Catal., 2004, 225, 86-94.
- [31] Bond G. C., Gold: A relatively new catalyst. Gold Bull., 2004, 34, 117-119.
- [32] Buffat P., Borel J. P., Size Effect on Melting Temperature of Gold Particles, Phys. Rev. A, 1976, 13, 2287-2298.
- [33] Haruta M., Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, Cattech 2002, 6, 102-115.
- [34] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., Novel Gold Catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, Chem. Lett., 1987, 405-408.
- [35] Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S., Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon-Monoxide, J. Catal. 1989, 115, 301-309.
- [36] Masaki H., Atsushi U., Toresu R. M., De Kuruto S., Koji T., Method for removing carbon monoxide in hydrogen-containing gas with gold catalyst, Patent JP09295502, 1996.
- [37] Dekkers M. A. P., Lippits M. J, Nieuwenhuys B. E., Supported gold/MO_x catalysts for NO/H₂ and CO/O₂ reactions, Catal. Tod. 1999, 54, 381-390.
- [38] Grunwaldt J. D., Kiener C., Wogerbauer C., Baiker A., Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via "size-controlled" gold colloids, J. Catal., 1999, 181, 223-232.
- [39] Tripathi A. K., Kamble V. S., Gupta N. M., Microcalorimetry, adsorption, and reaction studies of CO, O₂, and CO+O₂ over Au/Fe₂O₃, Fe₂O₃, and polycrystalline gold catalysts, J. Catal., 1999, 187, 332-342.
- [40] Maciejewski M., Fabrizioli P., Grunwaldt J. D., Beckert O. S., Baiker A., Supported gold catalysts for CO oxidation: Effect of calcination on structure, adsorption and catalytic behaviour, Phys. Chem., 2001, 3, 3846-3855.

-
- [41] Schubert M. M., Plzak V., Garche J., Behm R. J., Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas, *Catal. Lett.*, 2001, 76, 143-150.
- [42] Arrii S., Morfin F., Renouprez A. J., Rousset J. L., Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 1199-1205.
- [43] Haruta M., Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation, *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, 2004, 7, 163-172.
- [44] Mallick K., Witcomb M. J., Scurrrell M.S., Simplified single-step synthetic route for the preparation of a highly active gold-based catalyst for CO oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 215, 103-106.
- [45] Zanella R., Giorgio S., Shin C. H., Henry C. R., Louis C., Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *J. Catal.*, 2004, 222, 357-367.
- [46] Moreau F., Bond G. C., Taylor A. O., Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents, *J. Catal.*, 2005, 231, 105-114.
- [47] Remediakis I. N., Lopez N., Norskov J. K., CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies, *App. Catal. A*, 2005, 291, 13-20.
- [48] Comotti M., Li W. C., Spliethoff B., Schüth F., Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 917-924.
- [49] Ivanova S., Petit C., Pitchon V., Application of alumina supported gold-based catalysts in total oxidation of CO and light hydrocarbons mixture, *Catal. Tod.*, 2006, 113, 182-186.
- [50] Gluhoi A. C., Dekkers M. A. P., Nieuwenhuys B.E., Comparative studies of the N₂O/H₂, N₂O/CO, H₂/O₂ and CO/O₂ reactions on supported gold catalysts: effect of the addition of various oxides, *J. Catal.*, 2003, 219, 197-205.
- [51] Bowker M., Millard L., Greaves J., James D., Soares J., Photocatalysis by Au nanoparticles: Reforming of methanol, *Gold Bull.*, 2004, 37, 170-173.
- [52] Andreeva D., Tabakova T., Idakiev V., Christov P., Giovanoli R., Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for water-gas shift reaction prepared by deposition-precipitation, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1998, 169, 9-14.
- [53] Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L., Sobczak J. W., Avdeev G., Tabakova T., Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 333, 153-160.
- [54] Berndt H., Pitsch I., Evert S., Struve K., Pohl M. M., Radnik J., Martin A., Oxygen adsorption on Au/Al₂O₃ catalysts and relation to the catalytic oxidation of ethylene glycol to glycolic acid, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 244, 169-179.
- [55] van Bekkum H., Studies on selective carbohydrate oxidation, Carbohydrates as organic raw materials, Wiley VCH, 1991, 289-310.
- [56] Biella S., Prati L., Rossi M., Selectivity control in the oxidation of phenylethane-1,2-diol with gold catalyst, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 349, 253-257.

- [57] Prati L., Martra G., New Gold Catalysts for Liquid Phase Oxidation, *Gold Bull.*, 1999, 32, 96-101.
- [58] Okumura M., Akita T., Haruta M., Hydrogenation of 1,3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts, *Catal. Tod.*, 2002, 74, 265-269.
- [59] Edwards J. K., Solsona B. E., Landon P., Carley A. F., Herzing A., Kiely C. J., Hutchings G. J., Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au-Pd catalysts, *J. Catal.*, 2005, 236, 69-79.
- [60] Edwards J. K., Solsona B. E., Landon P., Carley A. F., Herzing A., Watanabe M., Kiely C. J., Hutchings G. J., Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Au-Pd/Fe₂O₃ catalysts, *J. Mat. Chem.*, 2005, 15, 4595-4600.
- [61] Solsona B. E., Edwards J. K., Landon P., Carley A. F., Herzing A., Kiely C. J., Hutchings G. J., Direct synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Al₂O₃ Supported Au-Pd Catalysts, *Chem. Mat.*, 2006, 108, 2689-2695.
- [62] Sinha A. K., Seelan S., Tsubota S., Haruta M., Catalysis by gold nanoparticles: epoxidation of propene, *Topics Catal.*, 2004, 29, 95-102.
- [63] Besson M., Kallel A., Gallezot P., Zanella R., Louis C., Gold catalysts supported on titanium oxide for catalytic wet air oxidation of succinic acid, *Catal. Comm.*, 2003, 4, 471-476.
- [64] Önal Y., Schimpf S., Claus P., Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts, *J. Catal.*, 2004, 223, 122-133.
- [65] Cornils B., Herrmann W. A., Schlögl R., Wong C.-H., *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, 2000.
- [66] Coq B., Figueras F., Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance, *J. Mol. Catal. A*, 2001, 173, 117-134.
- [67] Allison E. G., Bond G. C., The structure and catalytic properties of palladium-silver and palladium-gold alloys, *Catal. Rev.*, 1972, 7, 233-289.
- [68] Engels S., Wilde M., Thanh T., Dispersity, Phase and Surface-Structures and Electron-Structure of Bimetal Catalyst Systems, *Z. Chem.*, 1977, 17, 10-14.
- [69] Sachtler W. M. H., Surface composition of alloys in equilibrium, *Le Vide* 1973, 164, 67-71.
- [70] Schlosser E.-G., *Heterogene Katalyse*, Verlag Chemie, 1972.
- [71] Baerns M., Hofmann H., Renken A., *Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der Technischen Chemie Band 1*, Thieme Verlag, 1992.
- [72] Hagen J., *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*, Wiley-VCH, 2004.
- [73] Laidler K. J., *Chemical Kinetics*, Harper & Row, 1987.
- [74] Dialer K. L. K., *Grundzüge der Verfahrenstechnik und Reaktionstechnik*, Carl Hanser Verlag, 1986.
- [75] Hörold S., *Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitrat- und Nitritentfernung in der Trinkwasseraufbereitung*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1995.

- [76] Haider P., Baiker A., Gold supported on Cu-Mg-Al-mixed oxides: Strong enhancement of activity in aerobic alcohol oxidation by concerted effect of copper and magnesium, *J. Catal.*, 2007, 248, 175-187.
- [77] Mallat T., Bodnar Z., Baiker A., Partial oxidation of water- insoluble alcohols over Bi-promoted Pt on alumina. Electrochemical characterization of the catalyst in its working state, *Heterogenous catalysis and fine chemicals III*, Elsevier, 1993, 377-384.
- [78] Müller E., Schwabe K., Katalytische Spaltung und Oxidation der Ameisensäure, *Zeitschr. F. Elektrochem.*, 1928, 34, 170-185.
- [79] Vinke P., Oxidation of carbohydrates and derivatives using carbon supported noble metal catalysts, Dissertation, Technische Universität Delft, 1991.
- [80] Wieland H., Studien über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1912, 45, 2606-2615.
- [81] Costello C. K., Guzman J., Yang J. H., Wang Y. M., Kung M. C., Gates B. C., Kung H. H., Activation of Au/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: Characterization by X-ray absorption near edge structure and temperature programmed reduction, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12529-12536.
- [82] Mallat T., Baiker A., Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 3037-3058.
- [83] Heyns K., Paulsen H., Selective Catalytic Oxidation of Carbohydrates, Employing Platinum Catalysts, *Adv. Carb. Chem.*, 1962, 17, 169-221.
- [84] Biella S., Rossi M., Gas phase oxidation of alcohols to aldehydes or ketones catalysed by supported gold, *Chem. Comm.*, 2003, 378-379.
- [85] Dimitratos N., Villa A., Wang D., Porta F., Su D. S., Prati L., Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols, *J. Catal.*, 2006, 244, 113-121.
- [86] Enache D. I., Knight D. W., Hutchings G. J., Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts, *Catal. Lett.*, 2005, 103, 43-52.
- [87] Li G., Enache D. I., Edwards J., Carley A. F., Knight D. W., Hutchings G. J., Solvent-free oxidation of benzyl alcohol with oxygen using zeolite-supported Au and Au-Pd catalysts, *Catal. Lett.*, 2006, 110, 7-13.
- [88] Sheldon R. A., van Bekkum H., *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2001.
- [89] Gallezot P., Selective oxidation with air on metal catalysts, *Catal. Tod.*, 1997, 37, 405-418.
- [90] Demirel-Gülen S., Lucas M., Claus P., Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, *Catal. Tod.*, 2005, 102, 166-172.
- [91] Ketchie W. C., Murayama M., Davis R. J., Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts, *Topics Catal.*, 2007, 44, 307-317.
- [92] Kluytmans J. H. J., Markusse A. P., Kuster B. F. M., Marin G. B., Schouten J. C., Engineering aspects of the aqueous noble metal catalysed alcohol oxidation, *Catal. Tod.*, 2000, 57, 143-155.

-
- [93] Mirescu A., Selektive Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten und Diolen mit Edelmetallkatalysatoren, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2006.
- [94] Comotti M., la Pina C., Falletta E., Rossi M., Aerobic oxidation of glucose with gold catalyst: Hydrogen peroxide as intermediate and reagent, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 313-316.
- [95] Röper H., Selective Oxidation of D-Glucose: Chiral Intermediates for Industrial Utilization, *Starch*, 1990, 42, 342-349.
- [96] Röper H., Carbohydrates as organic raw materials, Wiley VCH, 1991.
- [97] de Wit G., de Vlieger J. J., Kock v. Dalen A. C., Kieboom A. P. G., van Bekkum H., Catalytic dehydrogenation of reducing sugars in alkaline solution, *Carbohydr. Res.*, 1981, 91, 125-138.
- [98] Dijkgraaf P. J. M., Oxidation of glucose to glucaric acid by Pt/C catalysts, Dissertation, Technische Universität Eindhoven, 1989.
- [99] van Hengstum A. J. , Kleboom A. P. G. , van Bekkum H., Catalytic transfer hydrogenation of glucose fructose syrups in alkaline solutions, *Starch*, 1984, 36, 317-320.
- [100] Wenkin M., Renard C., Ruiz P., Delmon B., Devillers M., On the role of bismuth-based alloys in carbon-supported Bi-Pd catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconic acid, *Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals IV*, 1997, 391-398.
- [101] Lichtenthaler F. W., Carbohydrates, *Ullmann's Enzyklopädie of Industrial Chemistry*, Verlag Chemie, 2002, 237-279.
- [102] Bianchi C., Porta F., Prati L., Rossi M., Selective liquid phase oxidation using gold catalysts, *Topics Catal.*, 2000, 13, 231-236.
- [103] Biffis A., Cunial S., Spontoni P., Prati L., Microgel-stabilized gold nanoclusters: Powerful "quasi-homogeneous" catalysts for the aerobic oxidation of alcohols in water, *J. Catal.*, 2007, 251, 1-6.
- [104] Carrettin S., McMorn P., Johnston P., Griffin, K.; Kiely C. J., Attard G. A., Hutchings G. J., Oxidation of glycerol using supported gold catalysts, *Topics Catal.*, 2004, 27, 131-136.
- [105] Jorgensen B., Egholm Christiansen S., Thomsen M. L., Christensen C. H., Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate, *J. Catal.*, 2007, 251, 332-337.
- [106] Ketchie W. C., Fang Y. L., Wong M. S., Murayama M., Davis R. J., Influence of gold particle size on the aqueous-phase oxidation of carbon monoxide and glycerol, *J. Catal.*, 2007, 250, 94-101.
- [107] Zhou Y., Wang S. X., Ding B. J., Yang Z. M., Catalytic oxidation of polyethylene glycol dodecyl ether to corresponding carboxylic acid by gold, palladium (mono and bimetallic) nanoparticles supported on carbon, *Catal. Lett.*, 2007, 118, 86-90.
- [108] Prati L., Rossi M., Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols, *J. Catal.*, 1998, 176, 552-560.

- [109] Mallat T., Baiker A., Oxidation of Alcohols with Molecular-Oxygen on Platinum Metal-Catalysts in Aqueous-Solutions, *Catal. Tod.*, 1994, 19, 247-283.
- [110] Mirescu A., Berndt H., Martin A., Prüße U., Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 317, 204-209.
- [111] Riedel E., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, 1999.
- [112] Baatz C., Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren zur Oxidation von niedermolekularen Kohlenhydraten, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2003.
- [113] Chow M. K., Zukoski C. F., Gold Sol Formation Mechanisms - Role of Colloidal Stability, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1994, 165, 97-109.
- [114] Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J., A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discussions of the Faraday Society*, 1951, 55-75.
- [115] Khoudiakov M., Gupta M. C., Deevi S., Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition-precipitation and coprecipitation techniques, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 291, 151-161.
- [116] Nechaev E. A., Zvonareva G. V., Adsorption of Gold(III) Chloride Complexes on A Hematite, *Geokhimiya*, 1983, 919-924.
- [117] Zanella R., Delannoy L., Louis C., Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2005, 291, 62-72.
- [118] Bronnum B., Johansen H. S., Skibsted L. H., Ammine Ligand-Exchange in Tetraamminegold(III) in Aqueous-Solution - Composition of Transition-States and Relative Reactivity of Tetraamminegold(III) and Its Conjugated Base, *Amidotriamminegold(III)*, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 1859-1862.
- [119] Weitz E., Über die Stickstoffverbindungen des Goldes, *Ann. Chem.*, 1915, 410, 117-222.
- [120] Bond G. C., Thompson D. T., Gold-catalyzed oxidation of carbon monoxide, *Gold Bull.*, 2000, 33, 41-50.
- [121] Lin S. D., Bollinger M., Vannice M. A., Low-Temperature CO Oxidation Over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ Catalysts, *Catal. Lett.*, 1993, 17, 245-262.
- [122] Uphade B. S., Okumura M., Tsubota S., Haruta M., Effect of physical mixing of CsCl with Au/Ti-MCM-41 on the gas-phase epoxidation of propene using H₂ and O₂: Drastic depression of H₂ consumption, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, 190, 43-50.
- [123] Webb P. A., Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.
- [124] Sachdev A., Schwank J., Microstructure and reactivity of supported bimetallic platinum-gold catalysts, *J. Catal.*, 1989, 120, 353-369.
- [125] Ishida T., Kinoshita N., Okatsu H., Akita T., Takei T., Haruta M., Influence of the Support and the Size of Gold Clusters on Catalytic Activity for Glucose Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 9265-9268.

- [126] Okatsu H., Kinoshita N., Akita T., Ishida T., Haruta M., Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 2009, 369, 8-14.
- [127] Rischbieter E., Schumpe A., Wunder V., Gas Solubilities in Aqueous Solutions of Organic Substances, *J. Chem. Eng. Data.*, 1996, 41, 809-812.
- [128] Radtke D. B., White A. F., Davis J. V., Wilde F. D., U.S. Geological Survey TWRI, Book 9, Chapter A6, Section 6.2, DO 1, accessed from <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A/>, 2009.
- [129] Hustede H., Haberstroh H.-J., Schinzing E., Gluconic acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, 1-27.
- [130] Roehr M., Kubicek C. P., Kominek J., *Biotechnology*, VCH, 1996.
- [131] Baatz C., Thielecke N., Prüße U., Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 70, 653-660.
- [132] Kung H. H., Kung M. C., Costello C. K., Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 2003, 216, 425-432.
- [133] Tsubota S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., Nakahara Y., Preparation of highly dispersed gold on titanium and magnesium oxide, *Preparation of catalysts*, Elsevier Science Publishers B. V., 1991, 695-704.
- [134] Wolf A., Schüth F., A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, 226, 1-13.
- [135] Biella S., Castiglioni G. L., Fumagalli C., Prati L., Rosssi M., Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation, *Catal. Tod.*, 2002, 72, 43-49.
- [136] Comotti M., Pina C. D., Rossi M., Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 251, 89-92.
- [137] Parks G. A., The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 177-198.
- [138] Oh H. S., Yang J. H., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung H. H., Kung M. C., Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts, *J. Catal.*, 2002, 210, 375-386.
- [139] Baatz C., Prüße U., Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness, *J. Catal.*, 2007, 249, 34-40.
- [140] Dimitratos N., Prati L., Gold based bimetallic catalysts for liquid phase applications, *Gold Bull.*, 2005, 38, 73-77.
- [141] Enache D. I., Barker D., Edwards J. K., Taylor S. H., Knight D. W., Carley A. F., Hutchings G. J., Solvent-free oxidation of benzyl alcohol using titanic-supported gold-palladium catalysts: Effect of Au-Pd ratio on catalytic performance, *Catal. Tod.*, 2007, 122, 407-411.
- [142] Prati L., Villa A., Porta F., Wang D., Su D. S., Single-phase gold/palladium catalyst: The nature of synergistic effect, *Catal. Tod.*, 2007, 122, 386-390.

10 Anhang

Abkürzungsverzeichnis

θ	normierte Reaktionszeit
Θ_i	Bedeckungsgrad
τ	mittlere Verweilzeit
ν	stöchiometrischer Faktor
a	Aktivität
A	Reaktand A
a_{spez}	spezifische Aktivität
aq	solvatisiert in Wasser
AES	Atomemissionsspektroskopie
B	Reaktand B
BET-Oberfläche	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
C	Produkt C
c	Stoffmengenkonzentration
c_s	Anfangsstoffmengenkonzentration
CSTR	Kontinuierlicher Rührkesselreaktor (Continuous Stirred Tank Reactor)
DP	Katalysatorpräparation mittels Deposition Precipitation
E_A	Aktivierungsenergie
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion
eff	effektiv
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion
H_i	Henrykonstante
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductive Coupled Plasma
Imp	Katalysatorpräparation mittels nasser Imprägnierung
IW	Katalysatorpräparation mittels Incipient-Wetness-Imprägnierung
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	Frequenzfaktor
m	Masse
m	Reaktionsordnung
M	Molekulargewicht
n	Stoffmenge
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
n.s.	nicht spezifiziert
p	Druck
P	Produkte

p_i	Partialdruck
PEG	Polyethylenglycol
PZC	Ladungsnullpunkt (point of zero charge)
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	ideale Gaskonstante
S	Selektivität
surf	Oberflächenmoleküle/- atome
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPR	Temperature Programmed Reduction
U	Umsatz
V	Volumen
VWZ	Verweilzeit
\dot{V}	Volumenstrom
WGC	World Gold Council

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des Themas und das mir entgegengebrachte Vertrauen. Zudem möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Ulf Prüße für die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit bedanken. Durch die zahlreichen Diskussionen, Anregungen und Geduld haben beide wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen aus dem Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, dem späteren Institut für Agrartechnologie des Bundesforschungsinstitutes Johann Heinrich von Thünen, für ihre stetige Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima bedanken. Im Einzelnen möchte ich mich bei Frau Dr. Katharina Heidkamp, Frau Dipl.-Chem. Kerstin Martens, Herrn Dipl.-Chem. Mehmet Aytemir, Herrn Dipl.-Chem. Mirko Herrmann und Herrn Dr. Peter Jarzombek bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Oliver Franke und Herrn Dr. Achim Stankowiak von der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH und Herrn Dr. Alireza Haji Begli und Frau Dr. Christine Kröner von der Südzucker AG für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. Marga-Martina Pohl vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Außenstelle Berlin für die Durchführung der TEM-Messungen und der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH für die Durchführung der NMR-Messungen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Clariant AG, der Südzucker AG, der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) und dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei der ArcelorMittal Eisenhüttenstadt GmbH bedanken, die den Abschluss der Arbeit durch die Bereitstellung von Freitagen unterstützt hat.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meiner Familie, die mich unermüdlich unterstützt hat.

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Nadine Decker, geb. Thielecke

geb. am 14.08.1978 in Magdeburg

Familienstand: verheiratet

Schulische Ausbildung:

1985-1991 POS „Gebrüder Grimm“, Calvörde

1991-1992 Friedrich-Ludwig-Jahn-Gymnasiums, Haldensleben

1992-1997 Heinrich-Heine-Gymnasium, Haldensleben, Abschluss: Abitur

Berufliche Ausbildung:

1997-1999 Ausbildung, Dr. von Morgenstern Schule, Braunschweig, Abschluss:
Chemisch-Technische Assistentin (CTA)

1999-2005 Studiengang Chemie-Diplom, TU Braunschweig, Abschluss: Dipl.-Chem.

2008-2009 Trainee, ArcelorMittal, Eisenhüttenstadt

Berufsstationen:

2005-2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Technologie und Biosystemtechnik,
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, dem jetzigen Institut für
Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts

seit 2009 Ingenieur für Qualitätsplanung Stahlwerk, ArcelorMittal Eisenhüttenstadt

Weitere Veröffentlichungen:

Prüße U., Thielecke N., Vorlop K.-D.; Catalysis in water remediation, in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 5, 2nd Edition, Hrsg.: Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J., Wiley-VCH, 2008, 2477-2500